# Über den Zustand wässeriger Ammoniak- und Aminlösungen.

---

Inaugural-Dissertation

verfasst und der

hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. Bayer. Julius-Maximilians-Universität Würzburg

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt am 22. Februar 1899

von

**Franz Sebaldt**

aus Trier.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

---

Leipzig

Wilhelm Engelmann

1899.

Separat-Abdruck aus:

„Zeitschrift für physikal. Chemie". XXX. Bd. 2. Heft.

Meiner lieben Frau und Collegin

gewidmet

in Anerkennung ihres treuen Ausharrens

während meiner Studienzeit.

Der Verfasser.

Die Anregung zu der vorliegenden Arbeit ging von Herrn Prof. Dr. A. Hantzsch aus, welcher mir im Dezember 1897 seine Ideen über den Zustand in Wasser gelöster Stoffe, speziell des Ammoniaks, entwickelte und in grossen Zügen den Weg skizzierte, welcher zu weiterer Aufklärung auf diesem immerhin noch recht dunklen Gebiete zu führen versprach:

> die geeignete Anwendung der Verteilungsgesetze, unter Beeinflussung der im Wasser angenommenen Zustände einer gelösten Substanz auf Grund der modernen Dissoziationstheorie.

Das hierdurch gesteckte Ziel bestimmte den Gang der nachstehend beschriebenen Untersuchungen, welche im Januar 1898 im Laboratorium des chemischen Instituts der Universität Würzburg begonnen, in der Hauptsache gegen Ende Februar 1899 abgeschlossen waren.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. Hantzsch, danke ich auch an dieser Stelle herzlich und aufrichtig, nicht nur für die umfassende und stets bereitwillige Unterstüzung bei der Ausführung dieser Arbeit, sondern auch für das mir während meiner Würzburger Studienzeit bewiesene Wohlwollen und liebenswürdige Entgegenkommen.

Auch Herrn Dr. H. Ley bekunde ich meinen lebhaften Dank für die mir gewährte Hilfe und die zuvorkommende Erteilung jeder Auskunft und so manches guten Winkes.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549806_0118

## Einleitung.

Als Beweise für die Ammoniumtheorie, d. i. mit anderen Worten für die Gleichwertigkeit des zusammengesetzten Metalles Ammonium ($NH_4$) mit dem Kalium sind bekanntlich anzusehen:

die weitgehende Analogie der Ammoniumsalze mit den Kaliumsalzen, die Darstellbarkeit eines Ammoniumamalgams und neuerdings eines dem Kaliumsuperoxyd $K_2O_2$ analogen Ammoniumsuperoxydes $(NH_4)_2O_2$ [1]), endlich der Nachweis des Ions $NH_4$, mit gleicher Wanderungsgeschwindigkeit wie das $K$-Ion.

Andererseits zeigt sich aber ein grosser Unterschied der $K$- und $NH_4$-Salze in deren Stabilität: die $NH_4$-Salze sind nur dann stabil, wenn sie ein stark negatives Säureradikal enthalten; je weniger negativ letzteres ist, um so leichter findet Zerfall in freies Ammoniak statt:

$$NH_4X \longrightarrow NH_3 + HX.$$

Dies zeigt sich am auffallendsten bei der Hydroxylverbindung. Die wässerige Lösung des Ammoniaks wurde früher geradezu als eine Lösung von Ammoniumhydroxyd betrachtet. Allein schon die abweichenden Erscheinungen bei der Neutralisation (Volumänderung, Wärmeentbindung) erweckten lange vor Arrhenius' Hypothese Bedenken gegen diese Gleichstellung; man „ahnte" gewissermassen schon qualitativ, dass Ammoniak eine erheblich schwächere Base sei als Kali.

Die Dissociationstheorie hat dies inzwischen vollauf bestätigt: entsprechend der geringeren Leitfähigkeit des Ammoniaks in wässeriger Lösung sind thatsächlich nur wenige Ionen $NH_4'$ und $OH'$ vorhanden; ein Alkali verdrängt daher auch das Ammoniak aus seinen Verbindungen, allerdings — wie erwähnt — unter Zerfall des erwarteten undissociierten Hydrats in seine Komponenten $NH_3 + H_2O$.

---

[1]) Melikoff und Pissarjewsky, Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 3145 (1897).

In der Lösung selbst hat man bisher meist die Existenz des undissociierten Ammoniumhydrates angenommen; in der That stellt letzteres die notwendige vermittelnde Phase dar zwischen den als zweifellos bestehend erkannten beiden Phasen $NH_3 + H_2O$ und den Ionen $NH_4^{\cdot} + OH'$. Bewiesen ist jedoch die selbständige Existenz von undissociiertem Ammoniumhydrat bis zum heutigen Tage durch keinerlei Thatsachen[1]).

Es handelt sich also ganz allgemein um folgende noch offene Frage: Enthält der nichtleitende Anteil der wässerigen Lösungen des Ammoniaks und, allgemeiner gesprochen, auch der Amine undissociierte Hydrate mit fünfwertigem Stickstoff, oder sind diese Zwischenglieder zwischen den Ionen der dissociierten Ammonhydrate und der freien Amine nicht reell?

Ist der geringe elektrolytische oder der grosse nichtelektrolytische Dissociationsgrad des $NH_4OH$ die Ursache seiner geringen $OH'$-Konzentration, existiert also viel $NH_4OH$, welches wenig ionisiert ist, oder existiert wenig $NH_4OH$ neben viel $NH_3 + H_2O$, welches wie starke Elektrolyte fast völlig in Ionen gespalten ist?

Nun spricht bereits gegen die Existenz des undissociierten Ammoniumhydrates und der mono-, di- und trialkylierten Ammonhydrate eine sehr wichtige Thatsache, die sich aus dem Vergleiche ihrer Affinitätskonstanten mit denen der Tetralkylammonhydrate ergiebt.

Nach Bredig haben Ammoniak, Mono-, Di- und Trimethylamin folgende Affinitätskonstanten, deren etwas zu grosse Werte[2]), wo es sich nur um den Vergleich handelt, beibehalten werden können:

| | $NH_4OH$ | $N\overset{H_3}{}_{CH_3}OH$ | $N\overset{H_2}{}_{(CH_3)_2}OH$ | $N\overset{H}{}_{(CH_3)_3}OH$ |
|---|---|---|---|---|
| $K$ | 0·0023 | 0·056 | 0·074 | 0·0074 |

Wie man sieht, beeinflusst das an Stelle von Wasserstoff eingeführte Alkoholradikal die Stärke in wechselndem Sinne und vergrössert sie an sich nicht sehr erheblich, so dass Trimethylammoniumhydrat nur reichlich dreimal so stark ist als Ammoniumhydrat. In schärfstem Gegensatz hierzu wird aber durch Einführung des vierten Alkyls, d. i. bei Bildung des Tetramethylammoniumhydrats eine dem Kaliumhydrat gleiche, äusserst stark dissociierte Base von ganz anderer Grössenord-

---

[1]) Nach Knorr, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 731, sollen den positiven Ionen $NH_4$ in untergeordnetem Masse auch noch die negativen Ionen $NH_2$ oder $NH_3.OH$ gegenüberstehen.

[2]) Hantzsch und Davidson, Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 1633.

nung gebildet, deren Affinitätskonstante gleich der des Kalis überhaupt nicht bestimmt werden konnte. Dieser enorme Zuwachs an „Stärke“ kann also kaum direkt dem gar nicht so erheblich positiven Einfluss des vierten Alkyls, sondern nur indirekt dem dadurch bewirkten Hindernisse des intramolekularen Zerfalls zuzuschreiben sein, wie denn bekanntlich auch wirklich das feste und dissociierte quaternäre Hydrat $N(CH_3)_4.OH$ gegenüber dem nicht isolierbaren, undissociierten, tertiären Hydrate $N(CH_3)_3H.OH$ besteht. Die viel geringere Stärke der niedriger substituierten Ammoniumhydrate wird also kaum dadurch hervorgebracht werden, dass diese Hydrate in Lösung existieren, aber unvollständig dissociiert sind (wie etwa Quecksilber- oder Zinnmethylhydrate), weil sonst der oben hervorgehobene Unterschied in der Wirkung des vierten Alkyls unerklärlich wäre; der Unterschied wird vielmehr im wesentlichen darin beruhen, dass diejenigen Ammonhydrate, die intramolekular Wasser abspalten können, auch in Lösung bis auf den ionisierten, leitenden Anteil so gut wie vollständig in die Anhydride (freien Amine) zerfallen sind.

Dem Wunsche, dieser Überzeugung auf experimentellem Wege eine Stütze zu verleihen, entsprang die vorliegende Arbeit.

Einen Weg zur Erkennung von Hydroxylverbindungen in wässerigen Lösungen giebt Drude an[1]); es ist dies die Bestimmung des Absorptionsvermögens bestimmter Molekülkomplexe für elektrische Wellen, doch sind diese neuen interessanten Beziehungen noch nicht bei Stickstoffverbindungen erforscht und zeigen vor allem Ausnahmen, sind also hier noch wenig verlässlich.

Dagegen schien die Anwendung des Verteilungssatzes, also die Erforschung der Vorgänge bei der Verteilung der fraglichen Verbindungen zwischen zwei heterogenen, ineinander nur beschränkt mischbaren Lösungsmitteln einigen Anhalt zur Lösung der Frage zu versprechen.

Dass hierbei genau wie z. B. bei zwei um eine Base konkurrierenden Säuren (gemäss deren „Avidität“ laut Thomsen) ganz bestimmte Gesetze obwalten, haben zuerst Berthelot und Jungfleisch nachgewiesen[2]). Deren „Verteilungssatz“ besagt in der Hauptsache, dass ein in zwei sich berührenden, aber sich gegenseitig nicht lösenden Flüssigkeiten aufgelöster Stoff sich in einem konstanten, von dem relativen Volumen der beiden Medien unabhängigen Verhältnisse verteilt: dem „Teilungskoëffizienten“.

Diesen Satz hat Nernst[3]) auf Grund weiterer Versuche und in

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **23**, 267. [2]) Ann. chim. phys. (4) **26**, 396 (1872).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chem. **8**, 110.

Übereinstimmung mit der neueren Theorie der Lösungen etwas modifiziert.

Die durch die Erscheinungen der Dissociation und Association hervorgerufenen Änderungen der Molekulargrössen gelöster Stoffe veranlassten ihn zur Zergliederung des Verteilungssatzes in folgende drei Sätze:

1. Besitzt der gelöste Stoff in beiden Lösungsmitteln gleiche Molekulargrösse, so kommt ihm ein von der Konzentration unabhängiger Teilungskoëffizient zu und umgekehrt.

2. Besteht der gelöste Stoff aus Molekülen verschiedener Grösse oder Zusammensetzung, so gilt der erste Satz für jede beliebig herausgegriffene Gattung von Molekülen.

3. Kommt dem gelösten Stoffe im zweiten Lösungsmittel also etwa die doppelte Molekulargrösse zu (vorwiegend), wie im ersten Lösungsmittel, so ist $\frac{c_1^2}{c_2}$ von der Konzentration unabhängig, wobei $c_1$ und $c_2$ die Konzentrationen in beiden Lösungsmitteln bezeichnen.

1 und 2 ergiebt sich unmittelbar als Anwendung des Verteilungssatzes, 3. mit Hinzuziehung des Gesetzes der chemischen Massenwirkung.

Nernst giebt dem Satze die Fassung:

„Verteilt sich ein gelöster Stoff zwischen zwei einander nur wenig lösenden Flüssigkeiten, so ist im Gleichgewichtszustand bei gegebener Temperatur das Konzentrationsverhältnis des gelösten Stoffes ein von der Menge des letzteren unabhängiges, mit anderen Worten: der gelöste Stoff besitzt einen konstanten Teilungskoëffizienten, wenn ihm in beiden Lösungsmitteln gleiche Molekulargrösse zukommt."

Nach Nernst ist der Einfluss der Temperatur auf das Verteilungsverhältnis sehr gering; er erinnert daran, dass der Absorptionskoëffizient der Gase mit der Temperatur nicht sehr beträchtlich, und zwar für die verschiedenen Gase im gleichen Sinne variiert.

Der Verteilungssatz hat inzwischen durch eine Anzahl weiterer Versuche anderer Forscher seine vollständige Bestätigung gefunden, und zwar für die verschiedensten Kombinationen fester, flüssiger und gasförmiger Stoffe bezw. Lösungsmittel; er gilt auch für die Verteilung zweier oder mehrerer Stoffe nebeneinander, solange diese nicht etwa gegenseitig chemisch aufeinander einwirken.

Diese Thatsachen haben dem Satze den Charakter eines Gesetzes aufgedrückt, welches zuverlässig gestattet, a priori zu entscheiden, ob Veränderungen in den betreffenden Systemen stattfinden, bezw. sogar auch, welcher Art diese Veränderungen sind; mit anderen Worten:

Die Verschiebung des Teilungskoëffizienten bei stattfindender Beeinflussung des Systems ist ein Mass für die Veränderung, welche der verteilte Stoff hierbei erleidet.

Aus dieser Umkehrung des Verteilungssatzes durften wir füglich Aufklärungen über die Konstitution einer Ammoniaklösung erwarten.

Da wir es mit einem Elektrolyten zu thun haben, so folgt aus dem Verteilungssatze, dass bei der Verteilung zwischen Wasser und einem zweiten Medium ein doppeltes Teilungsverhältnis stattfindet: einerseits zwischen dem nicht dissociierten Anteile, andererseits zwischen den Ionen des Elektrolyten, wobei jedoch wegen der äusserst geringen Löslichkeit der Ionen in indifferenten Lösungsmitteln letzteres Teilungsverhältnis unberücksichtigt bleiben kann.

Die Berechnung ergiebt dann folgendes:

Ist die Menge des sich verteilenden Elektrolyten $c$ und $c_1$ der Anteil im Wasser, $c_2$ der Anteil im zweiten Lösungsmittel, so gilt für die wässerige Lösung die Gleichung der Dissociationsisotherme:

$$K.c_1(1-x) = c_1{}^2x^2.$$

Aus $K$, der bekannten, aus der Leitfähigkeit ermittelten Affinitätskonstante, lässt sich der Dissociationgrad $x$ ohne weiteres berechnen, einfacher vielleicht noch durch Interpolation aus den Tabellen für die Leitfähigkeit des jeweiligen Elektrolyten.

Findet dann weiter kein Vorgang in der wässerigen oder der zweiten Lösung statt, so muss ein konstantes Verhältnis bestehen zwischen $c_1(1-x)$ und $c_2$:

$$\frac{c_1(1-x)}{c_2} = \text{konstant.}$$

Beim Ammoniak könnten im Wasser drei Phasen auftreten:

1. Ionen $NH'_4$ und $OH'$,
2. Undissociiertes Ammoniumhydrat $(NH_4OH)$,
3. Ammoniak

und sich folgender Verteilungsvorgang zwischen Wasser und Chloroform abspielen:

$$\begin{array}{r|l} CHCl_3: & \overset{c_2}{NH_3} \\ \hline H_2O: & \underset{c_1}{NH_3} + H_2O \rightleftarrows \underset{c_1}{(NH_4OH)} \rightleftarrows NH'_4 + OH' \end{array}$$

Unlöslichkeit von $(NH_4OH)$ im Chloroform vorausgesetzt, müsste sodann eine einfache Verteilung zwischen $c_1$ und $c_2$ stattfinden: $\frac{c_1}{c_2} =$ konstant.

Bei Anwesenheit der Phase ($NH_4OH$) können wir nach Abzug des dissociierten Teiles nur die Summe: $c_1 + c_1'$ bestimmen. Der Versuch hat Konstanz des Wertes $\frac{c_1 + c_1'}{c_2}$ ergeben, was jedoch nach der folgenden Entwickelung der Fall sein muss: $c_1$ und $c_1'$ sind nicht voneinander unabhängig; der Vorgang des Zerfalles des Ammoniumhydrats in der wässerigen Lösung wird durch folgende Gleichung dargestellt:

$$\underset{c_1'}{NH_4OH} \rightleftarrows \underset{c_1}{NH_3} + \underset{c_1''}{H_2O}$$

Nach dem Gesetze der Massenwirkung muss $Kc_1' = c_1 . c_1''$ sein.

Da der Vorgang in wässeriger Lösung sich abspielt, kann die Menge $c_1''$ des Wassers als konstant betrachtet werden, und es ergiebt sich, $c_1'' = 1$ gesetzt: $K'c_1' = c_1$.

Hieraus folgt, dass auch der Ausdruck $\frac{c_1 + c_1'}{c_2}$ konstant sein muss, wie es das Experiment ergiebt.

Man kann also nicht entscheiden, ob sich der konstante Teilungskoëffizient auf $\frac{NH_3}{NH_3}$ oder $\frac{NH_3}{NH_3 + NH_4OH}$ bezieht.

Dagegen lässt sich ermitteln, welchen Einfluss die „Verdrängung" durch eine stärkere Base auf das Verhältnis der Verteilung hat, d. h. ob die hierbei auftretenden Erscheinungen den hierfür gültigen, bekannten Gesetzen gehorchen, also normal verlaufen, was bei Gegenwart einer fremden, und dann zweifellos von einer der vorhandenen, bekannten abhängigen Phase kaum der Fall sein kann.

Wird z. B. dem Ammoniak Natron zugesetzt, so muss sich das Verteilungsverhältnis notwendig ändern:

$$\text{ohne } NaOH: \quad \begin{array}{r|l} CHCl_3: & NH_3 \\ & \uparrow\downarrow \\ \hline H_2O: & (NH_3H_2O) \rightleftarrows NH_4^{\cdot} + OH' \\ & c_1(1-x) \qquad c_1x \qquad c_1x \end{array} \quad \frac{c_2}{c_1}$$

$$\text{mit } NaOH: \quad \begin{array}{r|l} CHCl_3: & NH_3 \\ & \uparrow\downarrow \\ \hline H_2O: & (NH_3H_2O) \rightleftarrows NH_4^{\cdot} + OH' \\ & c_1'(1-x') \qquad c_1'x' \qquad c_1'x' + c_0 \end{array} \quad \frac{c_2'}{c_1'}$$

$c_0$ sei die Konzentration der durch das $NaOH$ hinzugefügten $OH$-Ionen; dann muss nach dem Gesetze der Massenwirkung sein:

$$Kc_1'(1-x') = c_1'x'(c_1'x' + c_0).$$

Es muss nun ein konstantes Teilungsverhältnis bestehen zwischen $c_2'$ und $c_1'(1-x')$: $\frac{c_1'(1-x')}{c_2'} = \text{konstant}.$

Da über die Verteilung einer partiell dissociierten Substanz bei Anwesenheit des Überschusses einer ihrer Ionen noch kein experimentelles Material vorlag, wurden einige Versuche zur Prüfung der obigen Gleichung angestellt. Dies erwies sich um so weniger als überflüssig, als im folgenden eine merkwürdige Ausnahme konstatiert werden wird. Ferner mag erwähnt werden, dass überhaupt alle bisher publizierten Arbeiten über Verteilung sich fast ausnahmslos mit Säuren und indifferenten Stoffen, wenig mit Salzen und fast gar nicht mit Basen beschäftigten, so dass noch kein erhebliches Material zur Prüfung der vorliegenden Frage sich vorfand.

## Experimenteller Teil.

Da bei den Versuchen zum Teil mit starken Verdünnungen operiert werden muss, wurde auf die Reinheit aller Substanzen besonders sorgfältig geachtet. Da wo der Kohlendioxydgehalt des destillierten Wassers innerhalb der zulässigen Grenzen störend wirken konnte, wurde kohlensäurefreies Wasser benutzt, wie es zu Leitfähigkeitsmessungen dient. — Die Methode von Nernst, das Wasser mit Baryt und Phenolphtaleïn bis zur schwachen Rosafärbung zu versetzen, liess sich bei den vorliegenden Verteilungen von Basen, bei Anwendung von Methylorange als Indikator, natürlich nicht benutzen. Die Kalibrierung der Büretten und Pipetten wurde sorgfältig kontrolliert.

### Verteilung von Ammoniak zwischen Luft und Wasser.

Ein Vorversuch ergab, dass beim Durchsaugen von kohlensäurefreier Luft durch eine wässerige Ammoniaklösung der ursprüngliche Gehalt von 2·94 % nach vier Stunden nur auf 2·82 % zurückgegangen war. Dem entsprach auch das Ergebnis der Ausschüttelung: ein abgeschlossener Luftraum von 1000 ccm wurde mit 100 ccm einer $^1/_8$-normal. Ammoniaklösung geschüttelt und die Luft dann vermittelst Quecksilber in eine gemessene Säurelösung gedrückt; die 1000 ccm Luft enthielten nur 0·00136 g $NH_3$; das Verteilungsverhältnis war mithin: $\frac{2 \cdot 125}{0 \cdot 00136}$. Korrekturen betreffs der Temperatur und des Druckes erwiesen sich als nicht nötig, weil unmessbar gering.

Da der in Luft gehende Anteil so ungemein gering ist, wurde das Verfahren aufgegeben.

Die ferneren Ausschüttelungen geschahen erst in einem geschlossenen Cylinder mit vorgelegtem Trockenrohr, später ausnahmslos im Scheidetrichter.

Die hierbei unvermeidlichen Fehler, durch den vorhandenen Luftraum und Verluste durch Adhäsion an den Wänden etc., sind nach vorstehendem Versuche und den speziell angestellten Ermittelungen so gering, dass die Zuverlässigkeit der Resultate dadurch nicht nennenswert leiden konnte[1]).

Die Ausführung der Versuche geschah in folgender Weise: Der zu verteilende Stoff wurde in der berechneten Menge in einem bestimmten Volum Wasser gelöst, diese Mischung zu dem bekannten Volum des anderen Lösungsmittels im Scheidetrichter hinzugefügt und dann dessen Inhalt je zehn Sekunden gleich rasch und stark durchgeschüttelt. — Nachdem sich die Schichten im Thermostaten geklärt hatten — was naturgemäss je nach der Natur der angewandten Substanzen verschieden lang dauerte —, wurden die beiden Schichten getrennt und sofort titriert, und zwar fast durchgängig jedes der beiden Lösungsmittel, um dadurch etwaige Fehler feststellen zu können. Die beiden Schichten wurden meist in ihrer Gesamtheit titriert, aliquote Teile derselben in der Regel nur dann, wenn infolge erheblicher Löslichkeit der zweiten Flüssigkeit die Schichten ihr ursprüngliches Volum nach dem Schütteln merklich verändern.

In Übereinstimmung mit Nernst und entgegen der Beobachtung von Berthelot und Jungfleisch fanden auch wir, dass — wenigstens bei den von uns gewählten Systemen — die Herstellung des Gleichgewichtszustandes zwischen den drei oder vier Körpern eine fast momentane ist. Es waren beispielsweise zur Neutralisation einer gewissen Menge eines Lösungsmittel erforderlich:

| nach 10 Sekunden | 5 | 10 | 15 Minuten |
|---|---|---|---|
| 36·1 | 35·7 | 36·3 | 35·5 ccm Titerlösung. |

Die Titrationen erfolgten meist mit $^1/_{50}$-norm. Lösungen, etwa entsprechend dem Mittel der gewählten Konzentrationen: $^1/_8$—$^1/_{128}$-norm.

Die Normallösungen wurden von Zeit zu Zeit unter sich und mit einer dritten Kontrolllösung verglichen; ebenso wurden die zur Ausschüttelung bestimmten Lösungen öfter revidiert.

Die sämtlichen nachstehenden Resultate sind meist Mittel aus mindestens zwei Versuchsreihen je zu verschiedenen Zeiten angestellter Versuche, also ziemlich verlässlich.

---

[1]) Bei 50 ccm Luftraum im Scheidetrichter betrug der „Luftfehler" nach obigem für die $v_8$-Lösungen, d. i. die stärkste der angewandten Konzentrationen, nur 0·000068 g Ammoniak, ist also zu vernachlässigen. Bemerkenswert ist nur, wie geringe Mengen Ammoniak durch den Geruch noch wahrzunehmen sind, denn selbst noch weit stärker verdünnte Lösungen riechen immer deutlich nach Ammoniak.

Da nach den bisherigen Versuchen die Temperatur den Teilungskoëffizienten nur in geringem Masse beeinflussen sollte, so wurden die Versuche anfangs nur bei annähernd konstanter Zimmertemperatur ausgeführt.

Dieses Nichteinhalten einer völlig konstanten Temperatur hat uns aber mehrere Wochen vergeblicher Arbeit gekostet, da, wie nachher gezeigt werden wird, der Teilungskoëffizient gewisser Stoffe gegenüber gewissen Lösungsmitteln mit der Temperatur sich im Gegensatz zu den bisherigen Annahmen sehr stark verschiebt!

Natürlich wird auch hier diese Verschiebung nur eine scheinbare sein und auf Veränderungen in der Konstitution des gelöstes Stoffes hinweisen, Veränderungen, welche bestimmten Molekülgruppen in bestimmten Systemen zukommen.

### 1. Versuche mit Ammoniak.

Vorversuche zur Wahl einer zweiten Flüssigkeit zur Ausschüttelung des wässerigen Ammoniaks ohne genaue Konstanz der Temperatur ergaben, dass je gleichen Volumina einer Ammoniaklösung von der annähernden Verdünnung $v_{9\cdot5}$:

| | gleiche Volumina | $CHCl_3$ | $(C_2H_5)_2O$ | $C_6H_6$ |
|---|---|---|---|---|
| folgende Mengen Ammoniak in % entzogen: | | 3·88 | 0·75 | 0·28. |

Die Reihenfolge der Lösungsfähigkeit dieser Stoffe für Ammoniak ist also eine andere als für Wasser, da dann Äther ganz erheblich dem Chloroform überlegen sein müsste, während Äther trotz seines Wassergehaltes auffallend wenig Ammoniak löst.

Es lösen nämlich bei mittlerer Temperatur:

| | $CHCl_3$ | $(C_2H_5)_2O$ | $C_6H_6$ |
|---|---|---|---|
| Wasser in %: | ca. 0·75 | 3·00 | 0·01. |

Da sich Ammoniak in Chloroform am reichlichsten löst, wurde letzteres als Ausschüttelungsflüssigkeit gewählt.

Von der gegenseitigen Löslichkeit der Lösungsmittel und den hierdurch veranlassten Volum- und Konzentrationsänderungen wurde bei allen Versuchen abgesehen, um die Verhältnisse nicht unnötig zu komplizieren (vergl. Anhang).

Fernere Vorversuche galten der Prüfung der ja allerdings auch hier vorauszusehenden Unabhängigkeit des Teilungskoëffizienten von den relativen Mengen der beiden Lösungsmittel. Bei den Verhältnissen $H_2O : CHCl_3 = 1:1$ 1:5 1:10 zeigte sich in der That völlige Konstanz.

Die weiterhin angestellten Versuche über die Verflüchtigung des Ammoniaks aus seinen Lösungsmitteln ergaben folgendes:

Ammoniakhaltiges Chloroform wurde bei 18·5° in einem cylindrischen Gefäss mit nur geringer freier Oberfläche der Luft ausgesetzt. Die Titration ergab einen Gehalt

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| von | 1·31% | $NH_3$ | bei | Beginn |
| | 1·05 | „ | nach 1 | Stunde |
| | 0·97 | „ | „ $1^1/_2$ | „ |
| | 0·07 | „ | „ 16 | Stunden |

Es war also in dieser Zeit nahezu der ganze Gehalt an $NH_3$ entwichen; die Titration der Lösungen duldet also keinen Zeitaufschub.

Die wässerige Lösung von Ammoniak verhielt sich ähnlich, doch entwich das Gas mit steigender Verdünnung immer langsamer, woran wohl ausser der vorhandenen chemischen Einwirkung des Lösungsmittels auch die Bildung von Karbonat und die zunehmende Ionisation schuld ist. — Die letzten Anteile des Gases hält das Wasser bekanntlich sehr zähe fest.

Es wurde konstatiert, dass Ammoniak und Chloroform unter den Versuchsbedingungen nicht aufeinander reagieren, denn der Ammoniaktiter der Chloroformlösung blieb bei Luftabschluss so gut wie konstant.

Bei weiterhin mit verschiedenen Konzentrationen ($v_8$ bis $v_{128}$), bei Zimmertemperatur von meist ca. 18° vorgenommenen Ausschüttelungen erhielten wir einen etwas schwankenden Koëffizienten (von rund 26 bis rund 30), deshalb wurde von nun an bei konstanter Temperatur gearbeitet und dann auch endlich Konstanz des Teilungsverhältnisses gefunden.

In den folgenden Tabellen bedeutet:

$c_1$ die Konzentration der wässerigen Lösung
$c_2$ „ „ des zweiten Lösungsmittels } in g-Molekülen,

$k$ den Teilungskoëffizienten $= \frac{c_1}{c_2}$,

$x$ den Grad der elektrolytischen Dissociation in der wässerigen Lösung nach der Verteilung, $100\,x$ die Menge des dissociierten Anteiles in Prozenten der Gesamtmenge,

$t$ die Temperatur,

$v$ die Anzahl Liter, in welcher 1 g-Mol. des betreffenden Stoffes in der ursprünglichen wässerigen Lösung enthalten war.

Die Temperaturkonstanz wurde vermittelst eines etwa 20 Liter Wasser haltenden Thermostaten, in welchem die Gefässe mit den zu mischenden Stoffen, sowie der Scheidetrichter eingesenkt waren, leicht

erzielt. $t$ wurde meist $= 25°$ gewählt, zumal hierfür auch die von Bredig[1]) aufgestellten Tabellen von $x$ gelten, aus welchen wir durch Interpolation, bezw. aus der danach gezeichneten Dissociationskurve die entsprechenden Werte entnahmen. Die Titrationen wurden mit $^1/_{50}$-norm. $HCl$ und $Na_2CO_3$, mit Methylorange als Indikator ausgeführt.

Wie aus nachstehender Tabelle 1 ersichtlich, wurden zunächst grössere Konzentrationen angewandt, um zuverlässigere Resultate zu erhalten.

$t = 25°$ Tabelle 1.

| $v$ | $c_1$ | $c_2$ | $100x$ | $k$ | Mittel |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0·04425 | 0·00165 | 0·5 | 26·2 | |
| 2 | 0·02199 | 0·00091 | 0·7 | 24·1 | |
| 4 | 0·01101 | 0·00044 | 1·0 | 24·7 | 25·1 |
| 8 | 0·00572 | 0·00021 | 1·4 | 25·7 | |
| 16 | 0·00275 | 0·00011 | 1·9 | 24·6 | |

Für $x.c_1$ ist hierbei $x(c_1 + c_2)$ gesetzt worden; der hierdurch entstehende Fehler kann bei der Kleinheit von $c_2$ und von $x$ vernachlässigt werden.

$k = \frac{c_1(1-x)}{c_2}$ ist also in der That so gut wie konstant, ein Beweis, dass die bei den vorherigen (nicht angegebenen) Versuchen beobachtete Inkonstanz von $k$ durch die Inkonstanz von $t$ bedingt war.

Zur Bestätigung möge hier gleich der nachträglich bei tieferer Temperatur angestellte Versuch Platz finden. Derselbe ergab bei $+ 2°$ für $k$ den Wert **38·53**.

Also: je niedriger die Temperatur, um so grösser der Teilungskoëffizient, d. h. um so grösser die Löslichkeit von Ammoniak in Wasser, um so geringer in Chloroform, oder: um so grösser die Bildung von andersartigen, nicht an der Verteilung teilnehmenden Molekülgattungen, welche die sich verteilende Menge immer mehr vermindern und zwar, wie wir später sehen werden, innerhalb ganz bestimmter Grenzen genau proportional der wachsenden Temperaturerniedrigung.

Das bisherige System:

Wasser ← Ammoniak → Chloroform

erschien bei der Grösse von $k$, der geringen Dissociation des Ammoniaks und der immerhin beachtenswerten gegenseitigen Löslichkeit der Medien für weitere genauere Versuche wenig geeignet.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, 294.

Da anzunehmen war, dass die Aminbasen beim Auflösen in Wasser ein dem Ammoniak ganz analoges Verhalten zeigen und demgemäss Rückschlüsse auf letzteres gestatten würden, fiel die Wahl auf das Piperidin, das sich als ganz besonders geeignet erwies, auch wegen seiner relativen Stärke, geringeren Flüchtigkeit und leichteren Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln.

## 2. Versuche mit Piperidin.

Ein Vorversuch ergab, dass aus einer bestimmten wässerigen Piperidinlösung übergehen:

| | | | |
|---|---|---|---|
| in Chloroform | 84·1% | Piperidin | $\frac{c_1}{c_2} = 0{\cdot}189$ |
| in Äther | 33·4 „ | „ | „ $= 1{\cdot}998$ |
| in Benzol | 22·3 „ | „ | „ $= 3{\cdot}49$ |

Demnach wäre das Verteilungsverhältnis bei Äther am günstigsten, da es unter Berücksichtigung der starken elektrolytischen Dissociation (von rund $^1/_3$ der Gesamtmoleküle bei $v_{128}$) dem idealen Teilungskoëffizienten 1 am nächsten käme[1]). Doch sind bei Äther folgende Nachteile vorhanden:

1. die starke Veränderlichkeit der Lösungstendenz der beiden Medien ineinander mit der Temperatur,

2. die später zu erwähnende, wechselnde Molekulargrösse des im Äther gelösten Wassers,

3. der geringe Spielraum für Verteilungen bei verschiedenen Temperaturen und

4. die grossen Fehler durch Verdunstung.

Es wurde daher zum Benzol als zweitem Lösungsmittel gegriffen und dadurch ein ganz vorzügliches System geschaffen, namentlich durch die geringe gegenseitige Löslichkeit. Auch ist Piperidin in Benzol bekanntlich wenigstens in verdünnten Lösungen monomolekular.

Das thiophenfreie Benzol von Kahlbaum erwies sich laut Prüfung von Schmelz- und Siedepunkt als geeignet, ebenso das von Merck bezogene, nur Spuren von Kohlendioxyd zeigende Piperidin.

Die Titration geschah auch hier durch Zufügen überschüssiger $^1/_{50}$-norm. $HCl$ und Zurücktitrierung mit $Na_2CO_3$ und Methylorange als Indikator; sie zeigte auch bei der benzolischen Lösung, im Rundkolben unter kräftigem Schütteln ausgeführt, scharfe Resultate.

Auch bei diesem Systeme stellte sich der Gleichgewichtszustand sofort nach dem Durchschütteln ein.

---

[1]) Laut Tammann, Zeitschrift f. physik. Chemie **23**, 481, soll dieser Koëffizient im kritischen Zustande bei jedem Systeme vorhanden sein.

Da die Vermischung grösserer Mengen Benzol und Wasser keine nennenswerte Veränderung der beiden Volumina erkennen liess[1]), so konnte bei grossen Verdünnungen im Interesse der Genauigkeit der Analysen unbedenklich die Gesamtmenge beider Lösungsmittel titriert werden.

Auch hier erwies sich zufolge einer Reihe von Beobachtungen erstens, dass bei konstanter Temperatur und wechselnder Verdünnung der Verteilungskoëffizient (nach Abzug des dissociierten Anteils) annähernd konstant ist, was in später folgenden Tabellen enthalten ist; zweitens, dass bei schwankender Temperatur der Verteilungskoëffizient von der Temperatur, und zwar in besonders hohem Masse beeinflusst wird. Es wurde daher bei den zunächst folgenden Versuchen die Temperatur genau konstant gehalten.

### Verteilung von Aminen bei Anwesenheit von Aminsalzen oder Alkalien.

Es erschien übersichtlicher, zuerst die Verteilung des Piperidins (bezw. des Ammoniaks) unter Beeinflussung der im Wasser enthaltenen Phasen:

$$NH_3,\ H_2O \rightleftarrows [NH_4.OH] \rightleftarrows NH_4^{\cdot} + OH'$$

oder: $C_5H_{10}NH,\ H_2O \rightleftarrows [C_5H_{12}N.OH] \rightleftarrows C_5H_{10}NH_2^{\cdot} + OH'$

zu verfolgen, da sich alsdann wahrscheinlich Anhaltspunkte für das Vorhandensein der in Klammer gesetzten Phasen gewinnen liessen.

Hierzu bot sich als bequemes und leicht zu kontrollierendes Mittel die Zurückdrängung der elektrolytischen Dissociation durch ein stärker dissociiertes Agens mit gemeinschaftlichem Ion, d. i. erstens durch das Chlorhydrat der betreffenden Aminbase, also durch Ammoniumionen, oder durch Natron, also durch Hydroxylionen.

#### a. Verteilung von Aminen bei Anwesenheit ihrer Chlorhydrate.

Obgleich sich Ammoniak wegen seiner geringen Dissociation für diese Versuche am wenigsten eignet, wurde doch mit dem Systeme:

$$H_2O\ [NH_3 + NH_4Cl]\ CHCl_3$$

vor Anstellung der Versuche mit Piperidin eine Probe unternommen.

Die Ammoniaklösung wurde stets in der Konzentration $v_4$ angewandt und nur der in das Chloroform gehende Anteil titriert; die zugefügte Salmiaklösung wurde dagegen successive verstärkt.

[1]) Vergl. Herz, Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 2669 (1898).

Tabelle 2.

| $CHCl_3$ | $v_4$ $NH_3$-Lösung | $NH_4Cl$ | $NH_3 : NH_4Cl$ | $g\,NH_3$ im $CHCl_3$ |
|---|---|---|---|---|
| 50 ccm | 25 ccm | 25 ccm $v^1/_2$ | 1 : 8 | 0·003774 |
| „ | „ | „ $v_1$ | 1 : 4 | 0·003706 |
| „ | „ | „ $v_2$ | 1 : 2 | 0·003638 |
| „ | „ | „ $v_4$ | 1 : 1 | 0·003638 |
| „ | 50 ccm $v_8$ | — — | 1 : 0 | 0·003689 |

Das Resultat war also sehr merkwürdig. In allen Fällen war fast genau die gleiche Menge $NH_3$ in das Chloroform übergegangen, gerade so, als ob das Chlorammonium gar nicht vorhanden gewesen wäre. Dies läuft allen bisher gemachten Versuchen zuwider, nach welchen durch vermehrten Zusatz des Salzes die Dissociation der Base zurückgedrängt, mithin ein steigender Zuwachs derselben von dem zweiten Lösungsmittel aufgenommen werden müsste. Allerdings ist hier für $(25 v_4 + 25 H_2O) = 50$ ccm $v_8$ der Dissociationsgrad nur 0·0135.

Darum wurde wieder der schärfer kontrollierbare analoge Versuch mit dem stärker dissociierten Piperidin gemacht.

*Piperidin + Piperidiniumchlorid.*

Tabelle 3.

| $C_6H_6$ | $C_5H_{10}NH$ | $C_5H_{10}NH.HCl$ | Base : Salz | $c_1$ | $c_2$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 50 ccm | 50 ccm $v_{64}$ | — — | 1 : 0 | 0·000498 | 0·000278 |
| „ | 25 „ $v_{32}$ | 25 ccm $v_{256}$ | 1 : $^1/_8$ | 0·000486 | 0·000294 |
| „ | „ „ | „ $v_{128}$ | 1 : $^1/_4$ | 0·000486 | 0·000298 |
| „ | „ „ | „ $v_{64}$ | 1 : $^1/_2$ | 0·000436 | 0·000344 |
| „ | „ „ | „ $v_{32}$ | 1 : 1 | 0·000454 | 0·000328 |
| „ | „ „ | „ $v_{16}$ | 1 : 2 | 0·000434 | 0·000342 |
| „ | „ „ | „ $v_8$ | 1 : 4 | 0·000434 | 0·000344 |
| „ | „ „ | „ $v_4$ | 1 : 8 | 0·000438 | 0·000342 |
| „ | „ „ | „ $v_2$ | 1 : 16 | 0·000480 | 0·000304 |

Der Versuch ergab also, noch evidenter als beim Ammoniak: Auffallenderweise hat die Vermehrung der Piperidiniumionen durch Zufügen von Piperidiniumchlorid keinen Einfluss auf die Verteilung; sie vermehrt gegen die Erwartung nicht die Menge des in Benzol gehenden Anteiles. Dies ist um so merkwürdiger, als nach Leitfähigkeitsbestimmungen der Rückgang der Dissociation im Systeme $(C_5H_{11}N + C_5H_{11}N.HCl)$ ganz normal ist. Es ergab sich nämlich:

| | | |
|---|---|---|
| Piperidinchlorhydrat | $\mu_{32} = 92·6$ | $\mu_{64} = 96·1$ |
| Piperidin | $\mu_{32} = 41·6$ | $\mu_{64} = 55·7$ |
| | Summa 134·2 | 151·8 |
| Piperidinchlorhydrat + Piperidin geleitet | $\mu_{32} = 102·4$ | 118·8 |
| also Zurückdrängung | 31·8 | 33·0 |
| oder in Prozenten des Piperidins | 76·4% | 59·2% |

Auf ein näheres Eingehen auf diese Erscheinung muss hier verzichtet werden, zumal dieselbe ausser dem Rahmen des gesteckten Zieles liegt. Dieselbe ist vorläufig unerklärlich, zumal die von Ostwald gefundene starke Hemmung der Verseifungsgeschwindigkeit der Amine durch ihre Salze eher das Gegenteil hätte erwarten lassen. Es wurde nur konstatiert, dass Piperidin durch ein fremdes Chlorid — Chlornatrium — wie zu erwarten, nicht beeinflusst wird:

Tabelle 4.

| $C_6H_6$ | $C_5H_{11}N$ | $NaCl$ | Base : Salz | $c_1$ | $c_2$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 50 ccm | 50 ccm $v_{64}$ | — — | 1 : 0 | 0·000498 | 0·000278 |
| „ | 25 $v_{32}$ | 25 ccm $v_{128}$ | 1 : $^1/_4$ | 0·000442 | 0·000292 |
| „ | „ „ | „ $v_{64}$ | 1 : $^1/_2$ | 0·000435 | 0·000272 |
| „ | „ „ | „ $v_{32}$ | 1 : 1 | 0·000450 | 0·000288 |
| „ | „ „ | „ $v_{16}$ | 1 : 2 | 0·000446 | 0.000294 |
| „ | „ „ | „ $v_8$ | 1 : 4 | 0·000464 | 0·000270 |

Wir gehen zu Lösungen mit gemeinschaftlichem *OH*-Ion über und treffen hier genau die erwarteten Verhältnisse an.

### b. Verteilung des Piperidins bei Anwesenheit von Natron.

Die chemisch reine Natronlauge wurde durch Eintragen von mit Alkohol und Äther gewaschenem Natrium in Wasser hergestellt, wobei zur Vermeidung von Explosionen durch Einleiten eines starken Stromes reinen Wasserstoffs das Wasser in stete Bewegung versetzt und die Luft ferngehalten wurde[1]).

Die Piperidinlösung wurde wiederum stets mit der gleichen Konzentration angewandt, die Natronlauge dagegen successive verstärkt. Titriert wurde nur die in das Benzol übergegangene Menge des Piperidins, die im Wasser verbliebene also aus der Differenz berechnet.

Es wurden wieder jedesmal 50 ccm Benzol mit 50, bezw. je 25 ccm der beiden in Wasser gelösten Stoffe geschüttelt (siehe Tabelle 5 auf Seite 22).

$c_1$ und $c_2$ sind hierbei Mittel zweier fast genau übereinstimmender Versuchsreihen. $k$ ist zunächst ohne Rücksicht auf die Dissociation des Piperidins in der wässerigen Lösung berechnet, also nur relativ von Bedeutung, insofern als an seinem Sinken der Fortschritt der Zurückdrängung der Dissociation des Piperidins gut zu verfolgen ist.

[1]) Hierdurch wird übrigens die Rosenfeldsche „Erklärung“ (Journ. f. prakt. Chemie **48**, 599) der Explosionen als „plötzliche Dissociation von sich bildendem Wasserstoffnatrium“ widerlegt.

$t = 25°$. Tabelle 5.

| $C_5H_{11}N$ | $NaOH$ | $C_5H_{11}N : NaOH$ | $c_1$ | $c_2$ | $k$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 50 ccm $v_{64}$ | — — | 1 : 0 | 0·000498 | 0·000278 | 1·800 |
| 25 „ $v_{32}$ | 25 ccm $v_{256}$ | 1 : $^1/_8$ | 0·000464 | 0·000306 | 1·468 |
| „ „ | „ $v_{128}$ | 1 : $^1/_4$ | 0·000450 | 0·000330 | 1·364 |
| „ „ | „ $v_{64}$ | 1 : $^1/_2$ | 0·000421 | 0·000359 | 1·184 |
| „ „ | „ $v_{32}$ | 1 : 1 | 0·000401 | 0·000379 | 1·058 |
| „ „ | „ $v_{16}$ | 1 : 2 | 0·000386 | 0·000394 | 0·980 |
| „ „ | „ $v_8$ | 1 : 4 | 0·000374 | 0·000406 | 0·921 |
| „ „ | „ $v_4$ | 1 : 8 | 0·000366 | 0·000414 | 0·884 |
| „ „ | „ $v_2$ | 1 : 16 | 0·000350 | 0·000430 | 0·814 |

Da nicht anzunehmen war, dass der Teilungskoëffizient auch bei weitergeführtem Zusatz von Natron konstant bleiben würde, da also vielmehr eine abnehmende Löslichkeit auch der inaktiven Anteile Piperidin in dem sich mit Natron immer mehr sättigenden Wasser vorauszusehen war — $k$ strebt, wie wir später sehen werden, in der That dem Werte Null zu, — so war aus demselben nicht direkt zu ersehen, wann der Prozess der Verdrängung beendet ist. Dagegen standen folgende Wege zu dieser Feststellung zur Verfügung:

Ein Weg besteht in der Bestimmung der Leitfähigkeit der wässerigen Lösungen (Piperidin + $n$ Natron) bei den verschiedenen Phasen. Dieselbe wird mit der Menge des zugefügten $NaOH$ stetig zurückgehen, entsprechend dem Rückgange des dissociierten Piperidins durch die $OH$-Ionen des Natrons, und endlich auf die des Natrons sinken; eben dieser Moment ergiebt den Punkt des Verschwindens der letzten Ionen des „Piperidiumhydrats."

Diese Messungen sind für die hier in Betracht kommenden Verhältnisse bereits von Davidson und Hantzsch[1]) ausgeführt worden, allerdings bei 0°, was jedoch laut der weiter unten (S. 45) zu erwähnenden Versuche über die Abhängigkeit der Affinitätskonstante von der Temperatur für den vorliegenden Fall ohne wesentliche Bedeutung für den Vergleich ist.

Die Resultate waren, dass der Dissociationsrückgang bei $v = 64$ bei dem Verhältnisse:

Piperidin : Natron = 1 : 1 etwa 80%
Piperidin : Natron = 1 : 2 etwa 100%

betrug, d. h. die letztere Mischung leitet nicht stärker als Natron allein.

Ein anderer, genauerer Weg zur Ermittelung des Dissociationsrückganges beruht in der Berechnung desselben nach der auf Seite 12 (drittletzte Zeile) entwickelten Gleichung.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 1634.

Vor der kritischen Betrachtung der Phasen des Verdrängungsprozesses schien es erwünscht, den Einfluss des weiter fortgesetzten Zusatzes von Natron in dem durch die Abwesenheit von dissociiertem Piperidiniumhydrat vereinfachten Systeme zu verfolgen. Es wurde daher der Natrongehalt unter den völlig gleichen Bedingungen, welche der Tabelle 5 zu Grunde lagen, noch weiter erhöht.

Nur die Bestimmung des Piperidins im Benzol musste merkwürdigerweise hierbei eine Änderung erfahren. Natron wird zwar, wie ja zu erwarten und durch mehrfache qualitative Versuche bestätigt, auch nicht in Spuren im Benzol gelöst, wohl aber bildet sich bei dem starken Schütteln mit starkem Alkali eine Emulsion, welche auch nach anscheinend glatter Trennung und Klärung beider Schichten noch nicht wieder völlig verschwunden ist, da sich auch dann nach längerem Stehen oft noch eine merkliche Menge konzentrierter Lauge abscheidet. Etwa zugleich im Benzol mechanisch zurückgehaltene Spuren von Natron würden aber eine scharfe Titration der meist recht geringen Mengen Piperidin unmöglich machen. Zur Vermeidung dieses „Emulsionsfehlers" wurden zwei verschiedene Wege eingeschlagen, nachdem die Versuche, das Benzol durch Filtration oder irgend ein Trockenmittel von dem Emulsionswasser zu befreien, zu grosse Verluste an Piperidin ergeben hatten.

1. Das Piperidin wurde aus der wässerigen, das Natron enthaltenden Lösung mit Wasserdampf direkt in die bekannte, mit Eis gekühlte titrierte Säure destilliert und damit $c_1$ bestimmt; $c_2$ (Menge des Piperidins im Benzol) wurde als Differenz berechnet.

Die Verteilung ergab folgende Resultate:

$t = 25°$. Tabelle 6.

| $C_5H_{11}N$ | $NaOH$ | $C_5H_{11}N : NaOH$ | $c_1$ | $c_2$ | $k$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 25 ccm $v_{32}$ | 25 ccm $v_4$ | 1 : 8 | 0·000358 | 0·000422 | 0·848 |
| „ „ | „ $v_2$ | 1 : 16 | 0·000338 | 0·000442 | 0·765 |
| „ „ | „ $v_1$ | 1 : 32 | 0·000302 | 0·000478 | 0·632 |
| „ „ | „ $v^1/_2$ | 1 : 64 | 0·000236 | 0·000544 | 0·434 |
| „ „ | „ $v^1/_4$ | 1 : 128 | 0·000124 | 0·000656 | 0·190 |
| „ „ | „ $v^1/_8$ | 1 : 256 | 0·000062 | 0·000718 | 0·086 |

Weiter als 1 : 256 liess sich die Verdrängung nicht treiben, denn noch verdünntere Piperidinlösungen waren nicht mehr genau zu bestimmen, und stärkere Natronlösungen als $v_{1/8}$ (mit 320 g Natron im Liter) lassen sich nicht herstellen.

2. Es wurde vor jeder Ausschüttelung ein Parallelversuch ohne Piperidin vorgenommen, die Menge des bei genau inne gehaltenen Zeiträumen im Benzol verbliebenen Natrons bestimmt und diese von dem

beim zweiten Versuche mit Piperidin gefundenen Gehalte an Base im Benzol abgezogen.

Hierbei wurde also umgekehrt nur $c_2$ bestimmt; die Differenz ergab $c_1$.

Es wurde unter sonst gleichen Bedingungen wie bei 1. gefunden:

Tabelle 7.

| $C_5H_{11}N$ | $NaOH$ | $C_5H_{11}N : NaOH$ | $c_1$ | $c_2$ | $k$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 25 ccm $v_{32}$ | 25 ccm $v_4$ | 1 : 8 | 0·000354 | 0·000426 | 0·831 |
| „ „ | „ $v_2$ | 1 : 16 | 0·000318 | 0·000462 | 0·688 |
| „ „ | „ $v_1$ | 1 : 32 | 0·000310 | 0·000470 | 0·659 |
| „ „ | „ $v^1/_2$ | 1 : 64 | 0·000238 | 0·000542 | 0·439 |
| „ „ | „ $v^1/_4$ | 1 : 128 | (0·000200) | (0·000580) | (0·344) |

(1 : 128 wurde ungenau.)

Der Vergleich der beiden Tabellen zeigt für die Mengenverhältnisse 1 : 8 bis 1 : 64 ziemlich übereinstimmende Werte, doch ist die Methode 1 unbedingt als die zuverlässigere anzusprechen, wenn schon die Emulsionsfehler, nach 2 berechnet, eine auch noch unter sich ziemlich stimmende geometrische Reihe darstellten; sie betrugen für:

| 1 : 2 | 1 : 4 | 1 : 8 | 1 : 16 | 1 : 32 | 1 : 64 | 1 : 128 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0·4 | 0·7 | 1·4 | 1·9 | 3·8 | 7·4 | 13·8 | (ccm $^1/_{50}$-n. Salzsäure) |

und wurden für: 1 : 1 (0·2) 1 : $^1/_2$ (0·1) 1 : $^1/_4$ (0·0).

(In der Tabelle 5 sind diese Fehler für die Verhältnisse 1 : $^1/_2$ bis 1 : 16 ebenfalls schon in Rechnung gezogen worden.)

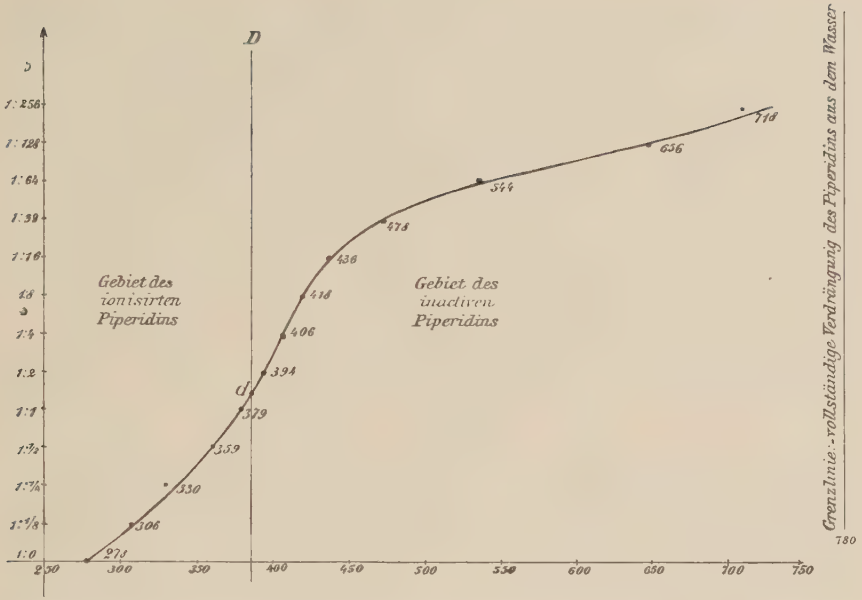
Die Zusammenstellung der beiden Tabellen 5 und 6 zeigt also den Verlauf der (fast) vollständigen Verdrängung des Piperidins aus seiner wässerigen Lösung durch Natron in ihren beiden Phasen:

a. Zurückdrängung der Dissociation.

b. Verdrängung des inaktiven Piperidins infolge Verminderung der Löslichkeit.

Die graphische Darstellung des Gesamtprozesses giebt hiervon ein anschauliches Bild.

Bis zu dem Punkte $d$, bei welchem $i$ (die Ionenzahl) $= 0$, also die Dissociation des Piperidins verschwunden ist, hat die Kurve eine stetig ansteigende, gegen $x$ konvexe Form. $d$ ist anscheinend fast genau ein Wendepunkt, denn die Kurve ändert hier ihre Tendenz und wird konkav; mit steigendem Natrongehalt flacht sie sich immer rascher und bedeutender ab und dürfte bei dem Bestreben des Wassers, den letzten Anteil zäh festzuhalten, wohl asymptotisch verlaufen.




Abtrag auf der Abscisse: die Mengen des nach der Verteilung im Benzol ($c_2$) befindlichen Piperidins in g-Molekülen × $10^5$.

Abtrag auf der Ordinate: die Verhältnisse Piperidin : Natronhydrat, und zwar nicht in Potenzen von 2, sondern in aliquoten Teilen, was zwar unkorrekt, aber für den Verlauf der Kurve nicht wesentlich.

Die Folgerungen aus diesen Ergebnissen lassen sich geeigneter erst nach Ausführung der weiteren Versuche ableiten.

**Einfluss der Konzentration und der Temperatur auf die Verteilung.**

a. Wechselnde Konzentration und gleiche Temperatur.

In der Tabelle bedeutet wiederum:

$v$ Verdünnung der wässerigen Lösung vor der Verteilung,

$v'$ „ „ „ „ nach „ „ „

$100\,x$ den dissociierten Anteil der Lösung $v'$ in Prozenten, aus Bredigs Tabelle[1]) interpoliert.

Die beiden Versuchsreihen, als $\alpha$ und $\beta$ bezeichnet, mögen hier nebeneinander aufgeführt werden, um vor der Berechnung des mittleren Wertes einen Vergleich zu gestatten.

Die zwei Versuchslösungen $\alpha$ und $\beta$ von Piperidin und Wasser waren gesondert hergestellt und mit frisch titrierten Säuren eingestellt worden.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, 294.

$t = 25°$. Tabelle 8.

| $v$ | | $v'$ | $100x$ | $c_1$ | $c_2$ | $k = \frac{c_1(1-x)}{c_2}$ | Mittel | Differenz |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 8 | $\alpha$ | 16·43 | 15·1% | 0·003044 | 0·002844 | 0·911 | 0·904 | |
| | $\beta$ | 15·68 | 14·5 | 0·003066 | 0·002924 | 0·896 | | 0·039 |
| 16 | $\alpha$ | 31·65 | 20·2 | 0·001584 | 0·001340 | 0·943 | 0·943 | |
| | $\beta$ | 29·60 | 19·7 | 0·001622 | 0·001380 | 0·942 | | 0·070 |
| 32 | $\alpha$ | 58·41 | 26·4 | 0·000856 | 0·000624 | 1·010 | 1·013 | |
| | $\beta$ | 55·36 | 25·8 | 0·000876 | 0·000640 | 1·016 | | 0·133 |
| 64 | $\alpha$ | 110·62 | 33·9 | 0·000452 | 0·000276 | 1·083 | 1·146 | |
| | $\beta$ | 100·84 | 32·7 | 0·000498 | 0·000278 | 1·209 | | 0·316 |
| 128 | $\alpha$ | 196·85 | 41·9 | 0·000254 | 0·000104 | 1·420 | 1·462 | |
| | $\beta$ | 179·20 | 40·5 | 0·000278 | 0·000110 | 1·504 | | |

Mittel aus $v_8$ bis $v_{128}$: $k = 1·094$.

Wie aus der Summe von $c_1$ und $c_2$ hervorgeht, war dabei $\beta$ etwas konzentrierter als $\alpha$, wie es denn überhaupt recht schwierig ist, bei der Flüchtigkeit der Base und der Neigung, bei der Titration Kohlensäure aus der Luft zu binden, haarscharf eine der Prüfung mit $^1/_{50}$-norm. Säure standhaltende $v_8$-Lösung herzustellen.

Es bestätigt sich also, dass $k$ nach Abzug des dissociierten Anteiles annähernd konstant bleibt. Dennoch zeigt die Spalte 7 noch ein merkliches Anwachsen von $k$ mit steigender Verdünnung, und zwar laut Spalte 8 anscheinend geradezu proportional der Konzentrationsänderung. Nernst führt dies bei einem analogen Falle auf eine geringe Menge von Doppelmolekeln im Benzol zurück, welche bei wachsender Verdünnung durch Zerfall abnimmt und dadurch zu einer Vergrösserung von $c_1$ führt.

Um zu ermitteln, ob diese Annahme für die vorliegenden Verhältnisse berechtigt ist, wurden die folgenden Versuche unternommen, allerdings nicht mit eindeutigem Ergebnis. Wenigstens führten die

kryoskopischen Bestimmungen

eher auf monomolekularen Zustand.

Das mit einer $v_8$-Piperidinlösung geschüttelte Benzol enthält nachher 0·537 % Piperidin. Ein mit der gleichen Menge versetzes trockenes Benzol zeigte eine Depression von 0·336°, d. h. bei Einsetzung des van't Hoffschen Faktors der „molekularen osmotischen Arbeit“ 5·1 für Benzol ein Molekulargewicht von 81·5 statt 85, also eher zu klein als zu gross.

Die kryoskopischen Bestimmungen wurden einerseits direkt mit der ausgeschüttelten, also noch feuchten Benzolschicht (Tab. 9a), andererseits mit trocknem Benzol, dem bestimmte Mengen von Piperidin hinzu-

gefügt worden waren, ausgeführt (Tab. 9b). Nachstehend die beiden Reihen, bei deren ersterer auch die durch den Wassergehalt des Benzols bewirkte Gefrierpunktserniedrigung bemerkt ist.

$p$ = die in 1000 g Benzol gelöste Menge Piperidin in Grammen,
$m$ = Molekulargewicht des Piperidins,
$G$ = der konstante Faktor für Benzol von van't Hoff mit 5·1 theoretisch ermittelt, empirisch zu 4·9 gefunden,
$\tau$ = die Gefrierpunktserniedrigung.

Tabelle 9a.

| Lösungen | Relativer Gefrierpunkt | $\tau$ | $p$ in g = ‰ | $m$ $G = 5{\cdot}1$ |
|---|---|---|---|---|
| Wasser | 1·690 | | | |
| Benzol, rein | 7·220 | | | |
| „ mit $H_2O$ bei 25° geschüttelt | 7·182 | 0·038 | | |
| „ „ $v_8$ Piperidin „ | 6·841 | 0.341 | 5·3684 | 86·3 |
| „ „ $v_{16}$ „ „ | 7·017 | 0·165 | 2·5311 | 78·8 |
| „ „ $v_{32}$ „ „ | 7·099 | 0·083 | 1·1785 | 73·7 |
| „ „ $v_{64}$ „ „ | 7·150 | 0·032 | 0·5213 | 83·1 |

$m$ zeigt also eine leidliche Übereinstimmung mit dem wirklichen Molekulargewichte 85 und jedenfalls bei den gewählten Konzentrationen keinerlei Anzeichen von Polymerisation[1]).

Der allfällige Fehler durch das im Benzol mitgelöste Wasser ist sehr gering, zufolge der Versuche mit trockenem Benzol + Piperidin:

Tabelle 9b.

| Lösungen | Relativer Gefrierpunkt | $\tau$ | $p$ in g = ‰ | $m$ $G = 5{\cdot}1$ | $m$ $G = 4{\cdot}9$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Wasser | 0·760 | | | | |
| Trocknes Benzol | 6·439 | | | | |
| Benzol + trock. Piperidin | 4·431 | 2·088 | 35·895 | 91·2 | 87·6 |
| „ „ „ | 5·461 | 0·978 | 17·948 | 93·5 | 89·7 |
| „ „ „ | 6·082 | 0·357 | 5·667 | 80·9 | 77·8 |

Die Konzentrationen $p$ der beiden ersten Reihen sind etwa acht-, bezw. viermal so gross als die in der konzentriertesten Lösung des vorigen Versuches.

Wenn demnach die steigende Konzentration (innerhalb dieser Grenzen) eine Association der Piperidinmoleküle im Benzol begünstigt hätte, so wäre dies hier wohl stärker zum Ausdrucke gekommen. Das geringe

[1]) Vergl. Paternò, Burch und Marsh, nächste Seite. Nach Berthelot (Zeitschr. f. physik. Chemie 27, 375) geben Piperidin und Pyridin im Benzol „feste Lösungen" beim Gefrieren. Nach Bruni (Gazz. chim. 28[1], 259—268), der dies berücksichtigt, zeigt Piperidin im Benzol normale Werte bei allen Konzentrationen.

Plus der $m$-Werte, welches zudem bei $p = 35$ g geringer ist als bei $p = 17$ g, dürfte wohl nur auf eine Verdunstung des gelöstes Stoffes während der Messungen zurückzuführen sein; dieselbe machte sich bei den beiden grösseren Konzentrationen schon sehr stark durch den Geruch bemerkbar.

Jedenfalls sind nach unseren Versuchen höchstens sehr geringe Mengen von Doppelmolekülen vorhanden. Nach Paternò[1]) und Burch und Marsh[2]) sind es etwas mehr — aber, wenn auch einige Prozente $(C_5H_{11}N)_2$ zugegen wären, so genügt dies doch kaum, um den Zuwachs von $k$ in der Tabelle 8 zu erklären. Die wahre Ursache dieses Anwachsens bleibt also noch zu ermitteln.

b. Gleiche Konzentration und wechselnde Temperatur.

Behufs genauerer Feststellung des Temperaturkoëffizienten wurde die stets gleichbleibende Konzentration $v_{32}$ bei langsam steigenden Temperaturen mit je dem gleichen Volum Benzol ausgeschüttelt. Hierbei wurde — namentlich bei den von der Zimmertemperatur stärker abweichenden Graden — die ausserhalb des Thermostaten stattfindende Schüttelung so rasch als möglich in der schon erwähnten Weise vollzogen; die Temperatur des Flüssigkeitsgemisches änderte sich übrigens hierbei kaum.

Das Benzol entnahm dabei der wässerigen Lösung folgende Mengen in Prozenten:

Tabelle 10.

| $t$ | 5·5° | 8° | 12° | ca. 17° | 20° | 25° | 30° | 34° | 50° |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 27·86 | 29·63 | 33·29 | 36·60 | 38·84 | 42·16 | 45·49 | 47·87 | 59·60 |

Hieraus ergiebt sich als Differenz pro 1°:

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0·708 | 0·915 | 0·662 | 0·747 | 0·664 | 0·666 | 0·595 | 0·733 |

Diese letzteren Zahlen schwanken zwar etwas, jedoch nur innerhalb 10 — 15 % um den Mittelwert, was einer Temperaturschwankung um etwa $^1/_{10}$° entspricht — die unter den Versuchsbedingungen sehr wohl vorkommen konnte. Jedenfalls zeigen diese Zahlen aber einen ausserordentlichen Einfluss der Temperatur auf die Verteilung; ferner ändert sich die Verteilung innerhalb der Grenzen 5·5° bis 50° nahezu proportional der Temperatur.

Dies wird bestätigt durch die Übereinstimmung des Mittelwertes dieser Tabelle: 0·713, mit demjenigen eines Kontrollversuches, bei welchem variable Konzentrationen bei 5·5° und 25° verteilt wurden:

[1]) Gazz. chim. ital. **19**, 664. [2]) Journ. of Chem. Soc. 1889, 56.

Tabelle 11.

| $t$ | $v_8$ | $v_{16}$ | $v_{32}$ | $v_{64}$ | $v_{128}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 5·5° | 30·45 | 31·09 | 27·85 | 21·32 | 19·79 |
| 25·0° | 48·28 | 45·83 | 42·16 | 37·91 | 29·06 |

Mittelwert der Differenz pro 1°: 0·746, also ziemlich gleich dem der Tabelle 10. Die konstatierte Veränderung der Verteilung findet also bei allen Konzentrationen statt: Es verschiebt sich der Teilungskoëffizient des Piperidins direkt proportional der Temperaturänderung, und zwar bei sinkender Temperatur zu Gunsten des Wassers, also zu Ungunsten des Benzols.

Dieser auffallende Einfluss von $t$ auf $k$ beim Piperidin steht völlig im Gegensatz zu den bisherigen Wahrnehmungen bei der Verteilung, namentlich zu den Versuchen Nernsts an dem Phenol, der Essigsäure, Oxalsäure und anderen organischen Säuren. Es wurden deshalb Versuche über den Einfluss der Temperatur auf den Teilungskoëffizienten an einigen anderen Stoffen angestellt, und zwar zunächst an anderen Aminbasen. Um hierbei mit der Temperatur innerhalb grösserer Grenzen variieren zu können, wurde das höher siedende Toluol als zweites Lösungsmittel gewählt.

Wasser ← Trimethylamin → Toluol.

Titriert wurde mit $^1/_{20}$-norm. $H_2SO_4$ und $NaOH$, Indikator: Methylorange; Methode sehr scharf.

Angewandt wurde reines Toluol und 33 prozentige Trimethylaminlösung; letztere war nahezu absolut kohlensäurefrei und wurde stets in der Verdünnung: $v_{13\cdot7}$ verwendet. Es wurden jedesmal je 50 ccm der wässerigen Lösung ($v_{13\cdot7}$) und Toluol ausgeschüttelt und von jeder der beiden Schichten je zweimal aliquote Teile titriert, ohne eine nennenswerte Abweichung zu zeigen. — In der Tabelle bedeutet:

$c_1$ und $c_2$ = Konzentration im Wasser und Toluol in g-Mol.,

$k$ = Teilungskoëffizient, $\frac{\Delta k}{\Delta t}$ = Temperaturkoëffizient.

Tabelle 12.

| $t$ | $c_1 + c_2$ vor der Verteilung | $c_1$ | $c_2$ | Prozente im Toluol | $c_1 + c_2$ nach der Verteilung | $k$ | $\frac{\Delta k}{\Delta t}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0° | 0·002815 | 0·002434 | 0·0003085 | 11·3 | 0·002742 | 7·889 | — 0·611 |
| 35 | „ | 0·001725 | 0·0009415 | 32·79 | 0·002567 | 2·050 | — 0·607 |
| 66·5 | „ | 0·001075 | 0·0001150 | 51·69 | 0·002225 | 0·935 | — 0·206 |
| 73 | „ | 0·000975 | 0·0001167 | 54·48 | 0·002142 | 0·836 | + 0·0 |
| 80 | „ | 0·000892 | 0·0001067 | 54·45 | 0·001959 | 0·836 | — |
| 88 | „ | 0·000717 | 0·0000800 | 52·72 | 0·001517 | 0·896 | |

Die Verdunstung ist, zufolge des Vergleichs von Spalte 2 und Spalte 6, namentlich bei den hohen Temperaturen und dem Siedepunkt des Trimethylamins von $+3{\cdot}5^0$ natürlich sehr gross; sie tritt ein während des Trennens der beiden Schichten, bezw. Füllens derselben in die dann sofort verschlossenen Abkühlungsflaschen. Sie wird aber bei der kurzen, gleich lange dauernden Operation die Zusammensetzung der beiden Flüssigkeiten nicht wesentlich verändern. Die $k$-Werte können also nicht so genau sein als die von weniger flüchtigen Substanzen; dennoch zeigt sich genügend sicher folgendes:

Das Resultat bestätigt zunächst die beim Piperidin gemachten Wahrnehmungen: $k$ fällt mit steigendem $t$; $\frac{\Delta k}{\Delta t}$ zeigt einen fast ebenso hohen und bis zu $66^0$ ebenfalls konstanten Wert: im Mittel 0·609. Die bei diesem Systeme ausführbare Erhöhung der Temperatur über die beim Benzol gesteckte Grenze hinaus ergab aber eine höchst bemerkenswerte Erscheinung.

Der sehr hohe $k$-Wert (Teilungskoëffizient) bei $0^0$ (fast $= 8$) fällt rapide bei steigender Temperatur bis zu etwa $66^0$ auf rund ein Zehntel (0·8) und wird oberhalb dieser Temperatur anscheinend konstant.

Der $\frac{\Delta k}{\Delta t}$-Wert (Temperaturkoëffizient) zeigt Konstanz bis zu $66{\cdot}5^0$ und sinkt dann, entsprechend der Konstanz von $k$, auf Null.

Es gilt also von diesem Temperaturgrade an auch äusserlich sichtbar der Verteilungssatz.

Zur Bestätigung dieser interessanten Wahrnehmung wurde das vermöge seines hohen Siedepunktes ($89^0$) noch genauere Zahlen versprechende Triäthylamin auf sein Verhalten bei der Verteilung geprüft und dabei die Temperaturverhältnisse und die Titrationen genau wie oben substituiert.

### Wasser ← Triäthylamin → Toluol.

Laut Vergleich von Spalte 2 und 6 findet nur eine geringe Verdunstung statt (Seite 31).

Das Resultat ist in der That das erwartete: $k$ sinkt wiederum mit steigendem $t$, und zwar bis $30^0$ sehr bedeutend, dann nur mehr gering in ziemlich gleichbleibenden Intervallen; eine absolute Konstanz tritt scheinbar nicht ein, jedoch finden wir dieselbe von etwa $35^0$ an in Spalte 4, also in der Benzollösung und ebenso unter $\frac{\Delta k}{\Delta t}$. $k$ sinkt daher nur deshalb anscheinend noch ein wenig, weil im Wasser ($c_1$) die

Tabelle 13.

Konzentration der Base: $v_{16 \cdot 2}$.

| $t$ | $c_1 + c_2$ vor der Verteilung | $c_1$ | $c_2$ | Prozente im Benzol | $c_1 + c_2$ nach der Verteilung | $k$ | $\frac{\Delta k}{\Delta t}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 7·5 | 0·00309 | 0·000830 | 0·00226 | 73·2 | 0·00309 | 0·368 | |
| 21 | 0·00330 | 0·000470 | 0·00272 | 85·3 | 0·00319 | 0·173 | — 0·89 |
| 30 | „ | 0·000360 | 0·00280 | 88·6 | 0·00316 | 0·129 | — 0·37 |
| 35 | „ | 0·000345 | 0·00286 | 89·2 | 0·00321 | 0·120 | — 0·12 |
| 40 | „ | 0·000305 | 0·00291 | 90·5 | 0·00321 | 0·105 | — 0·26 |
| 47 | „ | 0·000275 | 0·00287 | 91·3 | 0·00315 | 0·096 | — 0·12 |
| 55 | „ | 0·000240 | 0·00288 | 92·3 | 0·00312 | 0·083 | — 0·13 |
| 60 | „ | 0·000200 | 0·00294 | 93·6 | 0·00314 | 0·068 | — 0·26 |

Werte durch Verdunstung auch weiterhin noch langsam abnehmen. Der Dissociationsgrad ($100\,x$) ist bei allen Temperaturen der Tab. 12 und 13 ein so kleiner Wert, dass er füglich vernachlässigt werden konnte.

Zu einem weiteren Versuche wurde das Pyridin gewählt, also ein nahezu gänzlich undissociierter Körper. Es wurde dabei vorerst die Unabhängigkeit des Teilungsverhältnisses von der Konzentration festgestellt laut folgender Tabelle:

Tabelle 14.

Je 50 ccm Benzol und Pyridinlösung. $t = 25°$.

| $C_5H_5N$ | $c_1$ | $c_2$ | $k$ | |
|---|---|---|---|---|
| $v_8$ | 0·001480 | 0·004360 | 0·339 | |
| $v_{16}$ | 0·000760 | 0·002260 | 0·339 | Mittel: |
| $v_{32}$ | 0·000380 | 0·001100 | 0·345 | 0·363 |
| $v_{64}$ | 0·000208 | 0·000546 | 0·381 | |
| $v_{128}$ | 0·000112 | 0·000274 | 0·413 | |
| | 0·000112 | 0·000268 | | |

Hierbei waren, wie auch bei dem folgenden Versuche, beide Schichten titriert worden; dies gelang genügend scharf durch Zugabe von überschüssiger gemessener $^1/_{50}$-norm. Salzsäure unter Zurücktitrierung mit $^1/_{50}$-norm. kohlensaurem Natrium.

$k$ zeigt sich also genügend konstant; das anscheinend vorhandene schwache Ansteigen der Werte mit der Verdünnung stammt möglicherweise aus dem wachsenden Zerfall von Bimolekeln.

Laut Paternòs kryoskopischen Bestimmungen (Gazz. chim. ital. **19**, 664) zeigt Pyridin im Benzol bei den Konzentrationen 9·399 bis 123·471 das Molekulargewicht 90·8 bis 103·1 anstatt 79.

Wasser ← Pyridin → Benzol.

Auch hier fällt $k$ mit steigender Temperatur, und zwar gehen pro 1° Erhöhung 0·225% Pyridin mehr in das Benzol.

Tabelle 15.

Je 50 ccm Benzol und Pyridinlösung.

| $t$ | $C_5H_5N$ | $c_1$ | $c_2$ | $k$ | $\frac{\Delta k}{\Delta t}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 5·5 | $v_{32}$ | 0·000456 | 0·000928 | 0·491 | |
| 25·0 | „ | 0·000390 | 0·001004 | 0·388 | — 0·225 |
| 50·0 | „ | 0·000314 | 0·001088 | 0·289 | |

Nach den Stickstoffbasen wurden noch verschiedene andere Stoffe, und zwar zunächst zwei Cyanverbindungen auf ihre Verteilung in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht, hierauf einige starke Säuren und einige kaum dissociierte Salze.

Wasser ← Blausäure → Benzol.

Titriert wurden beide Schichten mit $^1/_{10}$-norm. Silberlösung (nach Volhard), unter Trennung des Cyansilbers von der Lösung durch Filtration vor der Zurücktitrierung mit Rhodanammon.

Tabelle 16.

Konzentration der Säurelösung: $v_{4\cdot77}$. Mengen der beiden Flüssigkeiten: je 50 ccm.

| $t$ | $c_1$ | $c_2$ | $k$ | $\frac{\Delta k}{\Delta t}$ |
|---|---|---|---|---|
| 6° | 0·00625 | 0·00325 | 1·923 | |
| 10 | 0·00610 | 0·00355 | 1·719 | — 0·267 |
| 16 | 0·00593 | 0·00363 | 1·634 | |
| 25 | 0·00580 | 0·00375 | 1·547 | |

Hier ist also wiederum ein Sinken von $k$ mit steigender Temperatur wahrzunehmen.

Verteilung von Cyanessigsäure.

Tabelle 17a.

Zwischen Wasser und Äther.

| $t$ | $c_1$ | $c_2$ | $k$ | $\frac{\Delta k}{\Delta t}$ |
|---|---|---|---|---|
| 0° | 0·0008166 | 0·0005001 | 1·663 | |
| „ | 0·0008356 | 0·0004937 | | |
| 10 | 0·0008994 | 0·0004241 | 2·157 | |
| „ | 0·0009069 | 0·0004241 | | + 0·451 |
| 21 | 0·0009095 | 0·0003482 | 2·726 | |
| „ | 0·0009577 | 0·0003513 | | |
| 30 | 0·0010318 | 0·0003355 | 3·163 | |
| „ | 00·010508 | 0·0003228 | | |

Tabelle 17b.

Zwischen Wasser und Benzol.

| $t$ | $c_1$ | $c_2$ | $k$ | $\frac{\Delta k}{\Delta t}$ |
|---|---|---|---|---|
| 6° | 0·0013356 | 0·0002316 | 58·75 | + 0·099 |
| „ | 0·0013420 | 0·0002342 | | |
| 25 | 0·0015287 | 0·0002216 | 69·14 | |
| „ | 0·0015350 | 0·0002216 | | |

Die Summen $c_1 + c_2$ schwanken bei verschiedenen Temperaturen ein wenig, da öfter neue Lösungen hergestellt wurden.

$k$ steigt bei a. und b. mit der Temperatur.

Zum Vergleiche wurde auch die Essigsäure auf ihr Verhalten geprüft.

## Verteilung von Essigsäure.

Tabelle 18a.

Zwischen Wasser und Äther.

| $t$ | $c_1$ | $c_2$ | $k$ | $\frac{\Delta k}{\Delta t}$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 0·0014369 | 0·0007058 | 2·031 | + 0·075 |
| „ | 0·0014433 | 0·0007121 | | |
| 25 | 0·0014559 | 0·0006647 | 2·211 | |
| „ | 0·0014876 | 0·0006647 | | |

Tabelle 18b.

Zwischen Wasser und Benzol.

| $t$ | $c_1$ | $c_2$ | $k$ | $\frac{\Delta k}{\Delta t}$ |
|---|---|---|---|---|
| 6° | 0·0020003 | 0·00003482 | 57·6 | — 0·017 |
| „ | 0·0019930 | 0·00003007 | 61·6 | |
| 18·5 | 0·0019876 | 0·00003638 | 54·6 | |

$k$ verändert sich nicht mehr erheblich mit der Temperatur.

Die Konzentration $c$ betrug 1·218 g in 100 g Wasser (= ca. $v_5$) vor der Verteilung. Die Berücksichtigung der Dissociation ändert den Wert für $k$ kaum, denn aus der Tabelle von van't Hoff und Reicher[1]) ergiebt sich durch Interpolation für $v_5$ für den Wert von 100 $x$ nicht mehr als ca. 1·0.

Berthelot und Jungfleisch[2]) fanden:

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 2, 779. [2]) Loc. cit.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| bei 18° bei $c =$ | 20·0 | 10·0 | 3·0 | 1·0 |
| für $k$ die Werte: | 1·2 | 1·4 | 1·8 | 2·3 |

wir bei 25° bei $c =$ 1·218

für $k$ den Wert: 2·211,

also ein übereinstimmendes Resultat.

Aus der genügenden Konstanz von $k$ ist zu entnehmen, dass die etwa vorhandene Verschiedenheit in den Molekulargrössen in beiden Systemen bei den verschiedenen Temperaturen keine erhebliche Änderung erleiden dürfte.

Nach den Angaben von Berthelot und Jungfleisch soll Äther von konzentrierter Schwefel- und Salzsäure messbare, von den verdünnten Säuren aber nur minimale Mengen lösen. Nach unseren Versuchen, deren Detail wir nicht publizieren, fanden wir dies für Schwefelsäure, nicht aber für Salzsäure bestätigt. Denn es ergab sich für Salzsäure von der Verdünnung $v_{19\cdot5}$ bei 0° $k = 13\cdot1$

„ 25° $k = 34\cdot5$,

ähnlich für Salpetersäure von der Verdünnung $v_{22\cdot6}$ bei 0° $k = 8\cdot8$

„ 25° $k = 11\cdot9$.

Natürlich kann man bei diesen starken Elektrolyten nicht von einem rationellen Verteilungskoëffizienten nach Nernst reden.

Quecksilberchlorid, welches sich in absolutem Äther kaum löst, ist bekanntlich in wasserhaltigem Äther löslicher als in Wasser (also vielleicht als Hydrat?). Es ergaben sich bei einer Verteilung bei 25° für $k$ die Werte:

| bei | $(C_2H_5)_2O$ | $CHCl_3$ | $C_6H_6$ | $C_6H_5CH_3$ |
|---|---|---|---|---|
| $k$ | 0·43 | 8·96 | 12·96 | 12·70 |

Oliver W. Brown[1]) fand $k$ bei Wasser + Toluol stark von der Konzentration abhängig: bei 24° und einer

Konzentration von 0·442 bis 6·688 %

fiel $k$ von 16·4 bis 12·7.

Unser obiger Versuch ergab bei einer Konzentration von ca. 7·90 % ebenfalls den letzteren Wert 12·70.

Es wurde nun Quecksilberchlorid bei wechselnder Temperatur zwischen Äther und Wasser verteilt. Die Titration geschah derart, dass aus der wässerigen Lösung mit Natron das Quecksilber als Oxyd gefällt und abfiltriert und dann im Filtrat das Chlor nach Volhards Methode bestimmt wurde.

[1]) Journ. of Phys. Chem. **2**, 51.

Tabelle 21.

| $t$ | $(C_2H_5)_2O$ | $HgCl_2$ gesätt. Lösung | $c_1$ | $c_2$ | $k$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 50 ccm | 50 ccm | 0·0056 | 0·01407 | 0·391 |
| 10 | „ | „ | 0·0066 | 0·01415 | 0·467 |
| 17·5 | „ | „ | 0·0090 | 0·02150 | 0·419 |
| 25 | „ | „ | 0·0095 | 0·02076 | 0·429 |

$k$ scheint trotz der etwas schwankenden Zahlen konstant zu bleiben.

### Verteilung von Eisenrhodanid.

Eine Lösung von Eisenalaun + Rhodankalium wurde mit Äther ausgeschüttelt. Der letztere entzieht dem Wasser den grössten Teil des gebildeten Eisenrhodanids; die ätherische Lösung wurde dann von der anderen getrennt und ihr Gehalt nach Volhard bestimmt. Letztere wurde dann wieder mit Wasser geschüttelt; die Titration beider Schichten ergab:

Tabelle 22.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 0° | $c_1 = 0{\cdot}0026$, $c_2 = 0{\cdot}0130$ | $k = 0{\cdot}200$ | $\frac{\Delta k}{\Delta t}$ |
| 25° | $c_1 = 0{\cdot}0057$, $c_2 = 0{\cdot}0097$ | $k = 0{\cdot}588$ | $+ 0{\cdot}814$ |

Es zeigt sich also das merkwürdige Resultat, dass $k$ mit der Temperatur ganz enorm steigt, also die Löslichkeit des Eisenrhodanids in Äther stark abnimmt.

Ein zweiter Versuch, bei welchem eine Lösung von Eisenchlorid + Rhodankalium als Ausgangsmaterial diente, zersetzte sich anscheinend in der ätherischen Schicht während der Titration, so dass nur $c_1$ bestimmt werden konnte; er ergab daher keine genauen Zahlen, zeigte aber ebenfalls das starke Anwachsen von $k$.

Bei diesen Versuchen machten wir die merkwürdige Beobachtung, dass beim Destillieren der ätherischen Lösung des Eisenrhodanids zuerst ein schwach rot gefärbtes, eisen- und cyanwasserstoffhaltiges Destillat überging. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung z. B. auf dem Uhrglase färbt sich ein darunter gelegtes, mit den bekannten Reagenzien keine Eisenreaktion zeigendes Filtrierpapier ringsum rosenrot, entfärbt sich aber nach einiger Zeit wieder.

Die Erscheinung wurde vorläufig nicht näher untersucht.

## Zusammenstellung und Diskussion der Resultate.

Das hauptsächlichste positive Ergebnis der vorstehenden Versuche ist der Nachweis einer sehr starken Abhängigkeit des Teilungskoëffizienten von der Temperatur bei einer ganzen Reihe von Körpern, wenn nicht ganzer Körperklassen.

In der nachstehenden Tabelle sind diejenigen Stoffe zusammengestellt, deren Temperaturkoëffizienten bisher ermittelt wurden.

$\frac{\Delta k}{\Delta t}$ bedeutet hierbei den relativen Temperaturkoëffizienten, also den Zuwachs des verteilten Stoffes in Prozenten in dem einen oder dem anderen der beiden Lösungsmittel pro 1° Temperaturerhöhung:

Tabelle 23.

| Gelöster Stoff | Lösungsmittel | $t$ | $k$ | $\frac{\Delta k}{\Delta t}$ | Beobachter |
|---|---|---|---|---|---|
| Säuren: | | | | | |
| Bernsteinsäure | Wasser u. Äther | 0°<br>15 | 4·9<br>6·2 | + 0·228 | *Jungfleisch*[1]) |
| Benzoësäure | „ „ Benzol | 10<br>40 | 0·700<br>0·477 | + 0·072 | *Hendrixson*[2]) |
| „ | „ „ Chloroform | 10<br>40 | 0·564<br>0·442 | + 0·003 | „ |
| Salicylsäure | „ „ Benzol | 10<br>40 | 0·374<br>0·334 | − 0·032 | „ |
| „ | „ „ Chloroform | 10<br>40 | 0·475<br>0·430 | + 0·049 | „ |
| Blausäure | „ „ Benzol | 6<br>25 | 1·923<br>1·547 | − 0·267 | *Sebaldt* |
| Cyanessigsäure | „ „ „ | 6<br>25 | 58·75<br>69·14 | + 0·099 | „ |
| „ | „ „ Äther | 0<br>30 | 1·663<br>3·163 | + 0·451 | „ |
| Essigsäure | „ „ Benzol | 6<br>18·5 | 57·6<br>54·6 | − 0·017 | „ |
| „ | „ „ Äther | 0<br>25 | 2·031<br>2·211 | + 0·075 | „ |
| Basen: | | | | | |
| Ammoniak | „ „ Chloroform | 2<br>25 | 40·0<br>25·1 | − 0·074 | „ |
| Piperidin | „ „ Benzol | 5·5<br>50·0 | 2·589<br>0·679 | − 0·712 | „ |
| Trimethylamin | „ „ Toluol | 0<br>66·5 | 7·889<br>0·935 | − 0·609 | „ |
| Triäthylamin | „ „ „ | 7·5<br>21 | 0·368<br>0·173 | − 0·896 | „ |
| Pyridin | „ „ Benzol | 5·5<br>50·0 | 0·491<br>0·289 | − 0·225 | „ |
| Salze: | | | | | |
| Quecksilberchlorid | „ „ Äther | 0—25 | 0·427 | (+ 0·112) | „ |
| Eisenrhodanid | „ „ „ | 0<br>25 | 0·200<br>0·588 | + 0·814 | „ |

[1]) Ann. chim. phys. (4) **26**, 396. [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **13**, 73 (1897).

$+\frac{\Delta k}{\Delta t}$ bedeutet den Zuwachs im Wasser,

$-\frac{\Delta k}{\Delta t}$ den Abgang aus dem Wasser, also den Zugang in dem zweiten Lösungsmittel.

Beim Vergleiche der Koëffizienten $\frac{\Delta k}{\Delta t}$ fällt es zunächst auf, dass dieselben bei den Systemen mit den Lösungsmitteln Wasser + Benzol (Chloroform) im allgemeinen kleinere Werte haben, als bei Wasser + Äther; die ersteren Kombinationen erscheinen gewissermassen normaler als die letztere. Am deutlichsten tritt dieser Unterschied hervor bei der Gegenüberstellung der $\frac{\Delta k}{\Delta t}$-Werte gleicher Stoffe, welche in den beiden Systemen verteilt wurden:

| Lösungsmittel | Cyanessigsäure | Essigsäure |
|---|---|---|
| Wasser + Benzol | + 0·099 | — 0·017 |
| Wasser + Äther | + 0·451 | + 0·075 |

Der Grund liegt vielleicht in dem Wassergehalte des Äthers, welcher sich mit der Temperatur erheblich ändert, also die Veränderlichkeit des Mediums selbst bedingt.

Wenn das Wasser bei z. B. 25° etwa 10% Äther enthält, so werden in Wirklichkeit doch nur $^9/_{10}$ Volum Wasser bestimmt. Dieser Fehler würde sich etwas ausgleichen, wenn der Teilungskoëffizient der 1 nahe läge und sich ebensoviel Wasser in Äther, wie Äther in Wasser lösten, was aber wohl bei keinem Systeme der Fall sein dürfte.

Jedenfalls erscheint es ratsam, die beiden Gruppen von Systemen getrennt zu betrachten. Die folgende Tabelle giebt daher nur die zwischen Wasser und Äther verteilten Substanzen wieder, nach steigendem relativen Temperaturkoëffizienten geordnet:

Tabelle 24.

| Substanz | $\Delta k/\Delta t$ |
|---|---|
| Essigsäure | + 0·075 |
| Bernsteinsäure | + 0·228 |
| Cyanessigsäure | + 0·451 |
| Eisenrhodanid | + 0·814 |

$\frac{\Delta k}{\Delta t}$ ist also fast durchgängig relativ gross und stets mit positivem Vorzeichen: bei steigender Temperatur nimmt die Menge der im Äther verteilten Substanz ab.

Eine Erklärung hierfür dürfte in dem Umstande zu suchen sein, dass laut der Untersuchungen von Klobbie[1]) Äther mit zunehmender Temperatur weniger Wasser löst.

Erheblich gross ist $\frac{\Delta k}{\Delta t}$ für Cyanessigsäure und abnorm hoch für Eisenrhodanid; hierauf kommen wir weiter unten zurück.

Die Ordnung nach der Zunahme des Temperaturkoëffizienten der zwischen Wasser und Benzol (Chloroform etc.) verteilten Substanzen ergiebt die folgende Tabelle:

Tabelle 25.

| Wasser + Chloroform. | | Wasser + Benzol. | |
|---|---|---|---|
| Substanz | $\frac{\Delta k}{\Delta t}$ | Substanz | $\frac{\Delta k}{\Delta t}$ |
| Ammoniak | — 0·074 | Piperidin | — 0·712 |
| Benzoësäure | + 0·003 | Blausäure | — 0·267 |
| Salicylsäure | + 0·049 | Pyridin | — 0·225 |
| | | Essigsäure | — 0·017 |
| Wasser + Toluol. | | Salicylsäure | — 0·032 |
| Trimethylamin | — 0·609 | Benzoësäure | + 0·072 |
| Triäthylamin | — 0·896 | Cyanessigsäure | + 0·099 |

Der relative Temperaturkoëffizient ist also hier bei den meisten Stoffen sehr gering — bei Benzoësäure, Salicylsäure, Cyanessigsäure schwankt er zwischen 0·003 und 0·099, ist also bedeutend kleiner als bei dem Systeme Wasser + Äther und weicht im positiven wie im negativen Sinne etwa gleichweit ab. Die Differenzen in den Werten sind also wohl darauf zurückzuführen, dass einerseits die zwei äussersten Versuchstemperaturen nicht stets gleich waren, und dass sich die gegenseitige Löslichkeit der Lösungsmittel mit der Temperatur ändert[2]). Zudem überschreiten diese Abweichungen kaum die geringen im Verteilungssatze vorgesehenen Variationen, welche Nernst der bei der Absorption von Gasen gemachten gleichen Beobachtung als Analogon an die Seite setzt.

Es bestätigt sich also bei den meisten Stoffen zunächst der Verteilungssatz von Nernst wenigstens annähernd, d. h. bei jeder gleichartigen Molekülgattung finden wir ein von dem relativen Volumen der Lösungsmittel, von der Konzentration und auch von der Temperatur nur wenig abhängiges konstantes Teilungsverhältnis.

Dagegen zeigen einige Stoffe der obigen Tabelle starke Abweichungen, und zwar sind dies hauptsächlich die untersuchten Ammoniak-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **24**, 615 (1897).

[2]) Vergl. die im „Anhang" erörterten Löslichkeitsverhältnisse.

basen — allerdings gerade mit Ausnahme des Ammoniaks selbst:

$$\frac{\Delta k}{\Delta t} = \left(\frac{H_3N}{-0{\cdot}074}\right) \quad \frac{C_5H_5N}{-0{\cdot}225} \quad \frac{C_5H_{11}N}{-0{\cdot}712} \quad \frac{(CH_3)_3N}{-0{\cdot}609} \quad \frac{(C_2H_5)_3N}{-0{\cdot}896}$$

ferner: $\frac{HCN}{-0{\cdot}267}$.

Im Gegensatz zu dem Systeme Wasser + Äther hat $\frac{\Delta k}{\Delta t}$ für alle diese Substanzen negatives Vorzeichen; also: mit steigender Temperatur nimmt die Löslichkeit im Wasser stets ab, bezw. die Löslichkeit im Benzol zu, und zwar sinkt $k$ proportional der Temperatur. Die Thatsache, dass bei steigender Temperatur das Wasser weniger Äther, aber mehr Benzol löst, kann zur Erklärung dieser Erscheinung schon deshalb nicht dienen, weil z. B. von Piperidin pro 1° Temperaturerhöhung ca. $^3/_4\,\%$ Base mehr in das Benzol übergehen — also eine Menge, welche die des gleichzeitig vom Benzol gelösten Wassers um das mehrhundertfache übertrifft[1]).

Die Verschiebung kann also nur in der durch irgend einen Umstand veranlassten verminderten Lösungstendenz im Wasser bei höherer Temperatur zu suchen sein, deren Abnahme mit der Temperatur trotz noch völlig vorhandener Mischbarkeit gerade durch die Versuche am Piperidin und Trimethylamin bewiesen ist.

Zwischen der Verteilung und der Löslichkeit in den beiden Medien besteht nämlich eine innige Beziehung, wie Jakowkin gegenüber Berthelot einwandsfrei dargelegt hat[2]):

Das Verhältnis der Verteilung ist das Verhältnis der Löslichkeiten des Stoffes in den beiden Medien bei der gegebenen Temperatur.

Eine bedeutende Abnahme des Teilungskoëffizienten ist daher ein indirekter, scharfer Nachweis für die abnehmende Lösungstendenz des Wassers zu dem betreffenden Stoffe (z. B. Piperidin), die also stattfindet, trotzdem beide Stoffe noch miteinander mischbar sind; das endliche Eintreten der Konstanz des Teilungskoëffizienten, die beim Trimethylamin und Triäthylamin direkt nachgewiesen worden ist, zeigt das Ende dieses Vorganges an — oder generalisiert:

Die Verschiebung des Teilungskoëffizienten ist bedingt durch die Veränderung des betreffenden gelösten Stoffes durch die Temperatur in mindestens einem der beiden Lösungsmittel, und zwar in dem Wasser, deren Ende durch den Eintritt der Konstanz von $k$ gekennzeichnet wird.

---

[1]) Vergl. „Anhang".

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **18**, 585 (1895).

Die bekannte nächstliegende physikalische Erklärung durch Abnahme der Lösungswärme mit der Temperatur (z. B. zwischen Trimethylamin und Wasser) ist nur eine scheinbare Erklärung; es würde dann wieder die Frage resultieren, warum die Lösungswärme mit niederer Temperatur zunimmt, bei höherer aber konstant wird. Daher scheint eine Erklärung nur durch die Annahme chemischer Einwirkung zwischen dem gelösten Stoffe (also z. B. der Aminbase) und dem Lösungsmittel (Wasser) denkbar, unter Erzeugung von lockeren Verbindungen, welche bei höherer Temperatur allmählich zerfallen und schliesslich bei der Temperatur, bei welcher $\frac{\Delta k}{\Delta t}$ konstant wird, gar nicht mehr existieren.

Es fragt sich dann, welcher Natur diese chemischen Verbindungen sein können.

In Betracht kommen, mit grossem Temperaturkoëffizienten

$$Fe(SCN)_3 — HCN — CN.CH_2COOH,$$
$$C_5H_5N — C_5H_{11}N — (CH_3)_3N — (C_2H_5)_3N.$$

Das Eisenrhodanid und die Cyanessigsäure zeigen insofern eine Abweichung von den anderen Stoffen, als der Temperaturkoëffizient bei der Verteilung zwischen Wasser und Äther einen positiven Wert aufweist, also die Atherlöslichkeit mit steigender Temperatur stark abnimmt; bei den übrigen ist dieser Koëffizient negativ, also Abnahme der Wasserlöslichkeit vorhanden.

Mit Ausschaltung des Eisenrhodanids handelt es sich also um Cyanverbindungen und Amine, welche Zahl sich bei systematischer Untersuchung wohl vermehren liesse; also ist wohl als einfachste Annahme die Existenz von Hydraten in der wässerigen Lösung zulässig, die als solche in wasserfreien Lösungsmitteln (wie Benzol, Chloroform etc.) nicht löslich sind, die selbst in wässeriger Lösung mit steigender Temperatur zerfallen und dadurch Abnahme der Löslichkeit im Wasser, Zunahme der Löslichkeit im Benzol, Chloroform etc. bedingen.

Diejenige Temperatur, bei welcher der Teilungskoëffizient nicht weiter abnimmt, also konstant wird, ist danach die Temperatur der vollendeten Anhydrisierung in der wässerigen Lösung. Der alsdann erreichte Teilungskoëffizient stellt also das Verhältnis des Löslichkeit des unveränderten Stoffes an sich in beiden Lösungsmitteln dar, das nunmehr von der Temperatur nicht mehr abhängig ist.

### Chemische Natur dieser Hydrate.

Bei den Aminen könnte man allerdings annehmen, dass diese mit steigender Temperatur zerfallenden „Hydrate“ wirkliche Hydroxylver-

bindungen, also undissociierte Ammoniumhydrate seien; jedoch sprechen gegen diese Annahme:

Erstens die in der Einleitung angeführten Gründe, unter denen vor allem der grosse — bei Annahme undissociierter Ammoniumhydrate ganz unerklärliche — Unterschied des stabilen, dem Kali gleichenden $N(CH_3)_4.OH$ von dem nicht existierenden niedriger methylierten Trimethylammoniumhydrat $N(CH_3)_3OH$ nochmals hervorgehoben werde.
$H$

Zweitens die Thatsache, dass derartige freie Hydrate bei nicht quaternären Basen, z. B. als Hydrazinhydrat $N_2H_4.H_2O$[1]), Äthylendiaminhydrat $C_2H_4(NH_2)_2.H_2O$, wirklich isolierbar sind, dann aber gar nicht, wie sie es als Hydroxylverbindungen thun sollten, dem Kalihydrat gleichen.

Auch Hydrate des Pyridins und Piperidins werden von Henry[2]) beschrieben, und laut van't Hoff[3]) besteht die Möglichkeit von Hydraten des Dimethylamins, — die alle weit mehr echten Hydratcharakter als Alkalicharakter besitzen.

Drittens ist zu bedenken, dass innerhalb der Amine die Abhängigkeit des Teilungskoëffizienten von der Temperatur durchaus nicht zu ihrer Stärke in Beziehung steht — was wohl der Fall sein müsste, wenn die in wässeriger Lösung anzunehmenden Hydrate wirkliche Ammoniumhydroxyde wären. So ist z. B. der Temperaturkoëffizient sehr bedeutend bei dem kaum ionisierten Pyridin, und umgekehrt sehr gering bei dem erheblich dissociierten Ammoniak.

Viertens spricht vor allem dagegen, dass nicht nur Amine, sondern auch andere Verbindungen (Eisenrhodanid, Cyanverbindungen) in Lösung ebenfalls starke Abhängigkeit des Teilungskoëffizienten von der Temperatur zeigen, bei denen ähnliche Wasseradditionsprodukte in Form von Hydroxylverbindungen überhaupt nicht angenommen werden können.

Nach alledem hat wohl die folgende Ausführung mehr Anspruch auf Wahrscheinlichkeit:

Auf Grund einer scharfen Unterscheidung zwischen Hydraten und Hydroxylverbindungen sind bei all diesen Körpern in wässeriger Lösung „Hydrate" anzunehmen, also additionelle Verbindungen nach unbestimmten, jedenfalls vorläufig unbestimmbaren Verhältnissen — ähnlich den krystallwasserhaltigen Stoffen oder auch ähnlich den Ionen selbst, die wahrscheinlich ebenfalls als Hydrate in der wässerigen Lösung existieren.

---

[1]) Curtius und Schulz, Journal für prakt. Chemie 42, 521.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, Referat 579.

[3]) van't Hoff, Vorlesungen über physikalische Chemie. 1898.

Der Unterschied wäre also formell so:

Nicht undissociiertes Ammoniumhydroxyd $NH_4OH$, Trimethylammoniumhydrat $NH(CH_3)_3OH$, u. s. w., sondern „Ammoniakhydrat“ ($NH_3$, $H_2O$ bezw. $NH_3$, $nH_2O$), Trimethylaminhydrat ($N(CH_3)_3H_2O$) u. s. w. werden in der wässerigen Lösung des Ammoniaks als wesentliche Bestandteile neben den Ionen des Ammoniumhydroxyds existieren.

Die durch Verteilung konstatierte Abnahme der Löslichkeit in Wasser entspricht danach der Abnahme der Hydratisierung mit steigender Temperatur, sie ist geradezu eine „Verwitterung“. Wird also das Teilungsverhältnis, z. B. beim Trimethylamin, von einer gewissen Temperatur ab konstant, so bedeutet dies, dass nunmehr das Löslichkeitsverhältnis des nicht mehr hydratisierten Stoffes erreicht ist.

Die Tendenz zur Hydratbildung ist, wie aus den verschiedenen Werten des Temperaturkoëffizienten gefolgert werden kann, für die verschiedenen Stoffe sehr verschieden — sehr stark bei Piperidin, Trimethylamin und auch Triäthylamin, mittelstark bei Pyridin, sehr gering (fast gleich Null) beim Ammoniak.

Diese Mittelstellung des sehr schwachen Pyridins zwischen zwei stärkeren Basen zeigt, wie bereits oben bemerkt, dass die Tendenz zur Hydratisierung durchaus nicht mit der Tendenz zur Ionisation Hand in Hand geht.

Die Beziehungen zwischen der Hydratbildung und der Temperatur lassen sich bei der grossen Abhängigkeit aller Hydrate von der letzteren wohl dahin präzisieren, dass, wenn der Temperaturkoëffizient der Verteilung gleich oder nahe gleich Null ist, die Abwesenheit einer erheblicheren Hydratbildung als erwiesen betrachtet werden darf.

Das Resultat der obigen Untersuchung lässt sich also kurz dahin zusammenfassen, dass die Nichtexistenz „undissociierter Ammoniumhydroxyde“ (von der Formel $NH_4OH$) zwar nicht bewiesen ist, dass aber doch mindestens nichts für deren Existenz spricht, sondern dass alle Thatsachen weit mehr für die Existenz von Aminhydraten sprechen.

Speziell für wässeriges Ammoniak ist aber (wegen seines fast normalen Temperaturkoëffizienten etc.) sogar die Existenz merklicher Mengen eines Ammoniakhydrates wenig wahrscheinlich.

# Anhang.

## Gegenseitige Löslichkeit der Lösungsmittel.

Bei den vorstehenden Versuchen wurde der gegenseitigen Löslichkeit der Lösungsmittel ineinander nur geringe Beachtung geschenkt, zumal dieselbe in den wichtigeren Systemen: Wasser + Benzol oder Chloroform eine nur sehr geringe Bedeutung hat. Doch bedurfte es des nachstehend mit Zahlen belegten exakten Nachweises, dass einerseits die gelösten Mengen nur sehr gering sein können, und dass andererseits Hydrate von dem zweiten Medium (meist Benzol) nicht aufgenommen werden.

Für Verteilungen kommt zunächst in Betracht, dass nach Nernsts „Gesetz der auswählenden Löslichkeit" die Lösungstendenz durch die Gegenwart eines dritten Körpers beeinflusst wird.

Ungleich grösser ist jedoch der Einfluss der Temperatur, und hierbei finden wir die merkwürdige Thatsache, dass dieser Einfluss bei den verschiedenen Systemen sich nicht in gleichem Sinne geltend macht: Wasser löst z. B. mit steigender Temperatur weniger Äther und auch weniger Chloroform, aber mehr Benzol; der jedem Temperaturgrade entsprechende Gehalt ist dabei ein so scharf begrenzter, dass eine geringe Veränderung der Temperatur, oft nur um 1°, die Abnahme der Lösungsfähigkeit durch Trübung kund giebt, welche leicht bis zur Trennung in zwei Schichten gesteigert werden kann.

Diesem Einflusse der Temperatur ist anscheinend bisher nur bei der Lösung von Äther in Wasser Beachtung geschenkt worden; die ersten vor kurzem erschienenen ausführlicheren Angaben von W. Herz[1]) über diese Lösungsverhältnisse enthalten leider nur die bei einer einzigen Temperatur festgestellten Werte, sind daher für unsere Verhältnisse kaum verwertbar.

Bei der Bestimmung des Teilungskoëffizienten bedingt nach vorstehenden Erwägungen die Entnahme aliquoter Mengen zweier Medien, zur Bestimmung des darin enthaltenen dritten Stoffes bei variabler Temperatur, wohl bei jedem Systeme einen mehr oder minder grossen Fehler infolge des wechselnden Gehaltes an dem zweiten Lösungsmittel.

Für die von uns gewählten Systeme ist dieser Fehler wie gesagt nur sehr gering — mit Ausnahme derjenigen mit Äther — und erklärt bei weitem nicht die Höhe des Temperaturkoëffizienten der Verteilung bei den betrachteten sich abnorm verhaltenden Stoffen.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 2669 (1898).

**Bestimmung des Lösungsvermögens.**

Bei der Destillation einer wässerigen Benzollösung, wie auch einer benzolischen Wasserlösung geht der gelöste Bestandteil mit den ersten Anteilen vollständig über, ohne wesentliche Abhängigkeit von den Siedepunkten der Lösungsmittel. Darauf lässt sich eine Methode zur quantitativen Bestimmung des gelösten Stoffes gründen. Die von uns gewählte Anordnung war die folgende:

1 Liter Wasser wurde bei 25° mit Benzol gesättigt, dann aus einem nur wenig grösseren Kolben direkt in ein U-förmig gebogenes, vertikal stehendes, graduiertes Glasrohr von 4 mm innerer Weite destilliert, welches mit der Atmosphäre nur durch eine Kapillare kommunizierte und auf etwa 6° gekühlt wurde. Man destilliert, bis das Volum des übergegangenen Benzols in der Röhre nicht mehr zunimmt, und das kondensierte Wasser völlig klar erscheint, was bereits der Fall ist, wenn das Volum des Wassers in der Röhre das Fünf- bis Sechsfache des Benzols erreicht hat. Dann liest man das Volum des letzteren ab. — Der vorstehende Versuch ergab im Wasser von 25° unter Vernachlässigung der in 5—6 ccm Wasser gelösten Benzolmenge einen Gehalt von 1·26 ccm im Liter = 0·113 Gewichtsprozent Benzol.

Die Bestimmung des im Benzol gelösten Wassers lässt sich gleichfalls mit dem beschriebenen Apparate ausführen, nur muss wegen der höheren Dichte des Wassers die graduierte Vorlage von oben beschickt werden; der höhere Siedepunkt des Wassers macht sich immerhin noch insoweit geltend, als etwa 50 ccm Benzol übergegangen sein müssen, bis dasselbe wasserfrei destilliert, was leicht an dem Verschwinden der Emulsion in den übergehenden Tropfen erkannt werden kann.

Im vorliegenden Falle wählten wir jedoch eine andere Methode. Das unter gleichen Mengen- und Temperaturverhältnissen wie oben im Benzol gelöste Wasser wurde durch Eintragen von viel überschüssigem, blankem Natrium unter Schütteln zersetzt und dessen Menge aus dem Volum des entwickelten Wasserstoffes berechnet. Resultat: Benzol löst bei 25° 0·013 % Wasser.

Bei Gegenwart von 4·18 g Piperidin wurde nach derselben Methode ein Gehalt von nur 0·0054 % Wasser gefunden; also trotz Anwesenheit des wasseranziehenden Piperidins löst sich weniger Wasser, danach geht also sicher das im Benzol befindliche Piperidin nicht als Hydrat in das Benzol über.

Volumänderungen beim Mischen mehrerer Lösungsmittel sind nicht immer wahrzunehmen, z. B. nicht beim Lösen von Benzol oder

Toluol in Wasser, wohl aber schon erheblich bei Chloroform und Wasser und bekanntlich sehr stark bei Äther und Wasser.

### Einfluss der Temperatur auf die Affinitätskonstante von Ammoniakbasen.

Die bei der Verteilung von Ammoniakbasen beobachteten merkwürdigen Erscheinungen — starke Abhängigkeit der Verteilung von der Temperatur und (namentlich bei tertiären Aminen) die Existenz einer Temperaturgrenze, oberhalb deren umgekehrt der Verteilungskoëffizient unabhängig von der Temperatur fast konstant bleibt — haben Herrn Prof. Hantzsch[1]) veranlasst, sich durch Versuche seines damaligen Privatassistenten, Herrn Dr. Graul, auch über den Einfluss der Temperatur auf die Affinitätskonstanten der Aminbasen zu orientieren, in der Erwartung, hierbei vielleicht auf ähnliche Erscheinungen zu stossen. Denn es war möglich, dass etwa proportional der Abnahme der Wasserlöslichkeit mit steigender Temperatur auch die Menge des völlig dissociierten Ammoniumhydroxyds und damit die Affinitätskonstante abnehmen würde.

Der Berechnung der Grenzwerte ($\mu\infty$) bei den verschiedenen Temperaturen wurden teils die Messungen Schallers[2]) und Davidsons[3]) ($OH$ bei $25^0 = 196$) unter der auch für unsere Zwecke genügenden Annäherung zu Grunde gelegt, dass $\mu_{1024}$ für Chlorhydrate $= \mu\infty$, und dass $\mu H_4NCl = \mu KCl$; teils wurden die Leitfähigkeiten der betreffenden Chorhydrate bei verschiedenen Temperaturen gemessen und daraus $\mu\infty$ für die betreffenden Basen (bei den verschiedenen Temperaturen) in bekannter Weise extrapoliert. Es genügte ferner für den oben angedeuteten Zweck, die freien Amine in einer einzigen Verdünnung ($v = 16$) und wegen ihrer Flüchtigkeit nur bis zu etwa 50° auf Leitfähigkeit zu untersuchen. Hierbei wurden — unter Auslassung der auf Ermittelung von $\mu\infty$ bei den verschiedenen Temperaturen bezüglichen Versuche und Rechnungen — für Ammoniak und je zwei primäre, sekundäre und tertiäre Basen, folgende Resultate erhalten:

| $t$ | $\mu_{16}$ | $\mu_\infty$ | $K$ |
|---|---|---|---|
| | | Ammoniak. | |
| 0° | 2·51 | 154 | 0·00167 |
| 20 | 4·46 | 234 | 0·00198 |

[1]) Derselbe gestattete mir, seine Resultate meiner Dissertation anzufügen.
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **25**, 497 (1898).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 1612.

| $t$ | $\mu_{16}$ | $\mu_\infty$ | $K$ |
|---|---|---|---|
| 25 | 4·73 | 266 | 0·00200[1]) |
| 30 | 5·28 | 286 | 0·00220 |
| 35 | 5·64 | 307 | 0·00225 |
| 40 | 6·06 | 328 | 0·00224 |
| 45 | 6·43 | 351 | 0·00219 |
| | **Allylamin.** | | |
| 0° | 3·37 | 138 | 0·00385 |
| 25 | 6·43 | 240 | 0·00463 |
| 30 | 7·04 | 257 | 0·00484 |
| 35 | 7·64 | 274 | 0·00500 |
| 40 | 8·25 | 293 | 0·00510 |
| 46 | 8·78 | 313 | 0·00506 |
| | **Benzylamin.** | | |
| 0° | 2·09 | 135 | 0·00152 |
| 25 | 4·09 | 228 | 0·00195 |
| 30 | 4·40 | 248 | 0·00200 |
| 35 | 4·90 | 265 | 0·00218 |
| 40 | 5·46 | 282 | 0·00234 |
| 45 | 5·77 | 305 | 0·00233 |
| 50 | 6·08 | 322 | 0·00227 |
| 55 | 6·27 | 341 | 0·00223 |
| | **Dimethylamin.** | | |
| 0° | 9·99 | 135 | 0·0371 |
| 5·5 | 12·17 | 155 | 0·0418 |
| 10 | 14·58 | 170 | 0·0501 |
| 20 | 18·88 | 219 | 0·0510 |
| 25 | 21·16 | 240 | 0·0535 |
| 30 | 23·43 | 265 | 0·0536 |
| 35 | 25·30 | 285 | 0·0545 |
| 40 | 27·72 | 305 | 0·0567 |
| 45 | 29·50 | 325 | 0·0567 |
| 50 | 31·46 | 348 | 0·0563 |
| | **Piperidin.** | | |
| 0° | 15·16 | 135 | 0·0888 |
| 5·5 | 17·93 | 154 | 0·0947 |
| 10 | 21·41 | 174 | 0·1075 |
| 15 | 24·57 | 194 | 0·1110 |

[1]) Dieser Wert weicht von demjenigen Bredigs und Davidsons etwas ab und wird kaum der genauere sein; doch ist die Differenz $\pm 0{\cdot}0002$ für unsere Zwecke zu vernachlässigen.

| $t$ | $\mu_{16}$ | $\mu_\infty$ | $K$ |
|---|---|---|---|
| 20 | 26·59 | 213 | 0·1147 |
| 25 | 30·17 | 232 | 0·1200 |
| 30 | 33·00 | 252 | 0·1240 |
| 35 | 35·16 | 266 | 0·1250 |
| 40 | 37·68 | 287 | 0·1240 |
| 45 | 40·41 | 310 | 0·1230 |
| 50 | 42·58 | 329 | 0·1210 |
| | Trimethylamin. | | |
| 0° | $\mu_{32}$ 3·77 | 137 | 0·0024 |
| 25 | „ 10·20 | 328 | 0·0059 |
| 35 | „ 13·77 | 302 | 0·0068 |
| | Triäthylamin. | | |
| 0° | 7·80 | 135 | 0·0221 |
| 9 | 11·97 | 165 | 0·0379 |
| 25 | 19·04 | 237 | 0·0439 |
| 30 | 21·69 | 259 | 0·0457 |
| 35 | 23·36 | 273 | 0·0463 |
| 40 | 25·30 | 294 | 0·0506 |
| 50 | 27·87 | 325 | 0·0504 |

Die Messungen sind zwar wegen der Flüchtigkeit der Amine ebenso wie die Berechnungen wegen der Unsicherheit von $\mu\infty$ nur annähernd genau; auch wäre es wohl angezeigt, diese Versuche im Schallerschen Apparate auf höhere Temperaturen auszudehnen. Immerhin zeigt sich unzweideutig folgendes:

Erstens wachsen die Affinitätskonstanten aller untersuchten Amine einschliesslich der des Ammoniaks von 0° bis zu etwa 35°—40°, was wohl etwas auffallend ist, da man entsprechend der aus der Verteilung folgenden abnehmenden Löslichkeit eher das Gegenteil hätte erwarten sollen. Zweitens bleibt die Affinitätskonstante der Aminbasen bei noch höherer Temperatur, bis zu 50°, nahezu konstant; nur bei den flüchtigsten Aminen ging sie — jedoch nie erheblich — infolge Verflüchtigung etwas zurück.

Das Wachstum der Konstanten von 0° bis zum Maximum (35° bis etwa 40°) ist stets beträchtlich und für die einzelnen Amine verschieden, zeigt aber doch gewisse Regelmässigkeiten. Drückt man den Zuwachs, den die Affinitätskonstante von 0° bis zu ihrem Maximum erfährt, in Prozenten ihres Anfangswertes von 0° aus, so ordnen sich die Ammoniakbasen in folgende Reihe:

| Base | Zuwachs von $K$ |
|---|---|
| Allylamin | rund 32% |
| Ammoniak | „ 35% |
| Piperidin | „ 41% |
| Dimethylamin | „ 53% |
| Benzylamin | „ 54% |
| Triäthylamin | „ 128% |
| Trimethylamin | „ 172% |

Nach diesen Werten, die natürlich ebenfalls um einige Prozente ungenau sein können, ordnen sich die betreffenden Basen in zwei Gruppen: die erste umfasst das Ammoniak, die beiden primären und die beiden sekundären Amine mit einem Zuwachs der Konstanten von über 30 % bis zu über 50 %; die zweite wird von den tertiären Aminen, mit weit mehr als doppelt so grossen Zuwachsen (rund 130 und 170 %) gebildet.

Vor allem aber lassen die obigen $K$-Werte erkennen, dass zwischen dem Einfluss der Temperatur auf die Affinitätskonstanten und dem Einfluss der Temperatur auf die Verteilung einfache Beziehungen nicht vorhanden sind. Denn es zeigt beispielsweise das Ammoniak, mit einem sehr geringen Temperaturkoëffizienten der Verteilung, doch fast denselben Zuwachs der Affinitätskonstante wie das Piperidin, dessen Verteilungskoëffizient mit steigender Temperatur sehr stark fällt; ja, die tertiären Amine, deren Wasserlöslichkeit von 0° ab mit steigender Temperatur kontinuierlich sehr stark zurückgeht, werden (wenigstens von 0°—40°) mit steigender Temperatur umgekehrt ausserordentlich viel stärker.

Die ursprüngliche nächstliegende Vermutung, dass entsprechend dem Rückgange der Wasserlöslichkeit der Ammoniakbasen mit steigender Temperatur auch die Affinitätskonstante zurückgehe, hat sich also nicht bestätigt. Zur Erklärung der Variabilität der Affinitätskonstanten mit der Temperatur könnte man aber vielleicht die aus unseren Verteilungserscheinungen gefolgerte Existenz von „Ammoniakhydraten“ heranziehen, in dem Sinne, dass beispielsweise die relativ geringe Stärke des Trimethylamins bei 0° durch eine relativ grosse Stabilität des „Trimethylaminhydrats“ bei 0° bedingt sei, dass dieses Hydrat aber mit steigender Temperatur besonders rasch zerfalle, aber nicht nur in Trimethylamin und Wasser, sondern auch, obgleich untergeordnet, in die Ionen des Trimethylammoniumhydrats:

$$N(CH_3)_3 + H_2O \longleftarrow N\overset{(CH_3)_3}{(H_2O)} \longrightarrow N\overset{(CH_3)_3}{H}^{\cdot} + OH'.$$

Die Versuche zur weiteren Aufklärung dieser Verhältnisse werden fortgesetzt.

# Lebenslauf.

Ich bin geboren in Trier, am 27. Oktober 1860, als Sohn des Max Sebaldt (jetzt Geheimer Regierungs- und Baurat z. D. in Trier) und der Félicie Sebaldt, geb. Meurin (†) und bin katholischer Konfession.

Meine Schulausbildung genoss ich bis zur Tertia auf dem Gymnasium in Berlin (zum grauen Kloster) und in Saarbrücken; dann ging ich — da ich mich dem Kaufmannstande zu widmen gedachte — des Studiums der neueren Sprachen wegen zum Realgymnasium (damals Realschule I. Ordn.) in Danzig über, welches ich mit dem Reifezeugnis für die Prima verliess. Die kaufmännische Ausbildung fand ich in der Hauptsache in London; ich war dann längere Jahre in der chemischen Industrie in Deutschland und Belgien thätig. Dieser Wirkungskreis war Veranlassung zu meinem Entschlusse, noch nachträglich eine wissenschaftliche Ausbildung in der Chemie zu erstreben.

Ich studierte zuerst in Berlin, woselbst ich u. A. die Herren Prof. Landolt, Pinner, Gabriel, Friedheim hörte, dann in Halle unter den Herren Prof. Volhard, Dorn, Erdmann, v. Fritsch, Luedecke und beendete mein Studium in Würzburg unter den Herren Prof. Hantzsch, Röntgen, Beckenkamp und Tafel. Daselbst führte ich auch unter Anleitung des Herrn Prof. Dr. A. Hantzsch meine Promotionsarbeit aus und bestand am 2. März 1899 die mündliche Doktorprüfung.

Allen den genannten Herren danke ich nochmals von Herzen für den genossenen Unterricht und die vielfachen Beweise ihres Wohlwollens und persönlichen Interesses. —

Zur Zeit bin ich Betriebsleiter der Fabrik chemischer Produkte von Dr. Friedrich & Co. in Glösa bei Chemnitz. —

Druck von Pöschel & Trepte in Leipzig.